ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

163. BAND, 2. HEFT

MIT 24 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Januar 1933

Z. physikal. Ch. (A)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Hans Neurath und *Wolfgang Pauli*, Über hochgereinigte Eisenoxydsole. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 12. 32.)

K. Hess und *O. Schwarzkopf*, Zur Bestimmung der Verteilung bei Gelreaktionen. (Bemerkungen zu einer Abhandlung von G. CHAMPETIER über die Zusammensetzung der Alkalicellulosen.) (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 12. 32.)

J. J. Bikerman, Ionentheorie der Elektrosmose der Strömungsströme und der Oberflächen-Leitfähigkeit. (Eingegangen am 19. 12. 32.)

J. N. Stranski und *D. Totomanow*, Keimbildungsgeschwindigkeit und OSTWALDsche Stufenregel. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 20. 12. 32.)

Gerhard Patscheke, Die Löslichkeit des Kochsalzes in flüssigem Ammoniak. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 12. 32.)

Hans Brüning und *Adolf Sieverts*, Der elektrische Widerstand wasserstoffbeladener Palladiumdrähte zwischen 160° und 310°. (Mit 16 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10 12. 32.)

A. Burawoy, Über Chemismus der Addition an Doppelbindungsgruppen. (Eingegangen am 5. 1. 33.)

Eine verbesserte Gasdichtewaage mit elektromagnetischer Messeinrichtung[1]).

Von

E. Lehrer und E. Kuss.

(Aus dem Forschungslaboratorium und der Betriebskontrolle Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 11. 32.)

Bei Gasdichtebestimmungen mit der Schwebewaage nach STOCK und RITTER[2]) mit elektromagnetischer Messeinrichtung erwies sich deren Empfindlichkeit gegen äussere Magnetfelder, wie sie in Industrielaboratorien nicht zu vermeiden sind, als sehr störend. Ausserdem war das Arbeiten mit ihr durch häufige Nullpunktsverlagerungen erschwert. Versuche, dieses wertvolle Hilfsmittel durch Einbau eines astatischen Magnetpaares an Stelle eines einzelnen Magneten und durch bessere Lagerung mit Schneide und Platte für unsere Zwecke brauchbar zu machen, hatten vollen Erfolg[3]). Sie führten schliesslich zu der im folgenden beschriebenen neuen Form der Gasdichtewaage.

Beschreibung.

Der bewegliche, aus Quarz bestehende Teil der Waage ist in Fig. 1 und 2 dargestellt. Er besteht aus einem Kreuz (Dicke der Arme 2 bis 3 mm), dessen Längsbalken die Auftriebskugel *b* (Durchmesser 33 bis

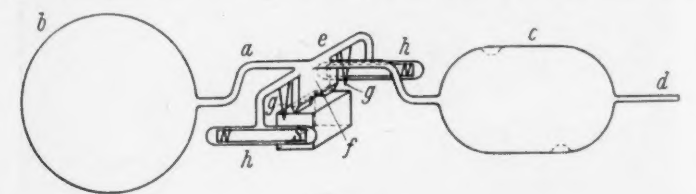


Fig. 1.

35 mm, Abstand des Kugelmittelpunktes von der Schneide 30 mm) und als Gegengewicht dazu den mit Löchern versehenen Zylinder *c* trägt, an welchem der Zeiger *d* (die Spitze ist in Fig. 1 weggelassen)

[1]) Das alleinige Fabrikationsrecht besitzt die Firma R. Fuess, Berlin-Steglitz. [2]) A. STOCK und G. RITTER, Z. physikal. Ch. **119**, 333. 1926. **124**, 204. 1926. **126**, 172. 1927. A. STOCK, Z. physikal. Ch. (A) **131**, 47. 1928. [3]) Zu der erfolgreichen Durchführung der Versuche hat Herr REIS durch seine hervorragende experimentelle Geschicklichkeit wesentlich beigetragen. Wir danken ihm auch an dieser Stelle dafür.

befestigt ist. An der Unterseite des Querbalkens *e* (Länge 26 mm) sind eine Platte *f*, zwei Spitzen *g* für die Arretierung und die beiden Röhrchen *h* (Länge 20 mm) angeschmolzen. In letztere sind zwei gleich starke, gut gealterte, festgekittete Magnete aus Koerzit (10 mm

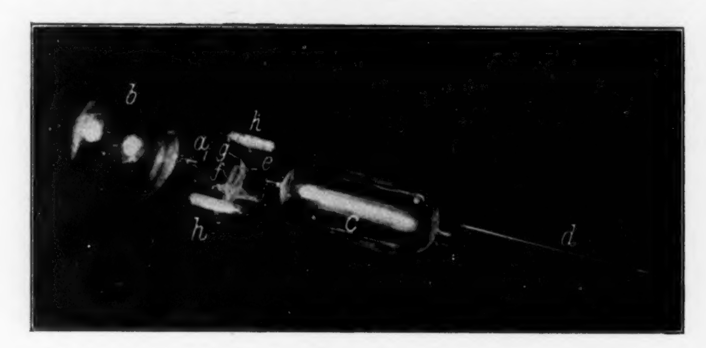


Fig. 2.

lang, 2 mm dick) mit entgegengerichteten Polen eingeschmolzen. Die untere, 6 mm lange, in der Mitte etwas ausgebrochene Kante der Platte *f* ist zu einer feinen Schneide geschliffen[1]). Mit dieser ruht der bewegliche Teil auf einer optisch plan polierten Achatplatte *k*,

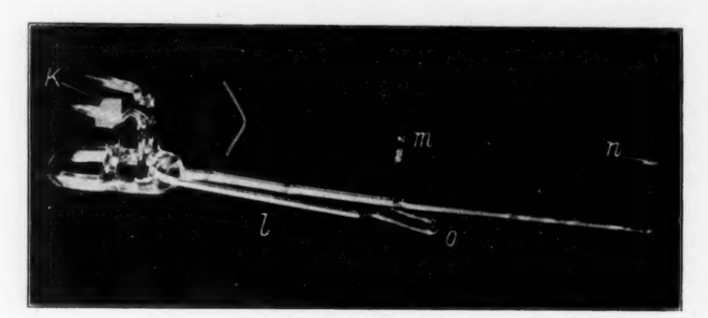


Fig. 3.

die auf das in Fig. 3 abgebildete Waagengestell aufgekittet ist. Das Gestell ist ein *O*-förmiger Glasring mit einem Fuss für die Platte *k*, den Lagern für den Arretierhebel *l*, dem Anschlag *m* zur Begrenzung der Zeigerausschläge und dem Gegenzeiger *n*. Der eine Arm des Arretierhebels *l* ist gegabelt. Die beiden Äste befinden sich dicht an

[1]) Vgl. hierzu B. Steele und K. Grant, Pr. Roy. Soc. (A) **82**, 580. 1909.

den Schmalseiten der Platte *k* und sind mit je einem Lager für die Spitzen *g* versehen. Der andere Arm des Arretierhebels ist an seinem Ende zu dem horizontal liegenden Haken *o* gekrümmt. In diesen greift eine exzentrische Nase eines im Waagengehäuse drehbaren Schliffes *p* (Fig. 4) ein. Beim Drehen dieses Schliffes wird der Haken *o* nach unten gedrückt und dadurch der bewegliche Teil der Waage an den Spitzen *g* von der Achatplatte abgehoben: Die Waage ist arretiert.

Die Form des Waagengehäuses und die Art des Einbaues der Waage gehen aus Fig. 4 hervor. Das Waagengehäuse ist in einen zweiteiligen Aluminiumgussblock eingesetzt, wie es Fig. 5 und 6 zeigen.

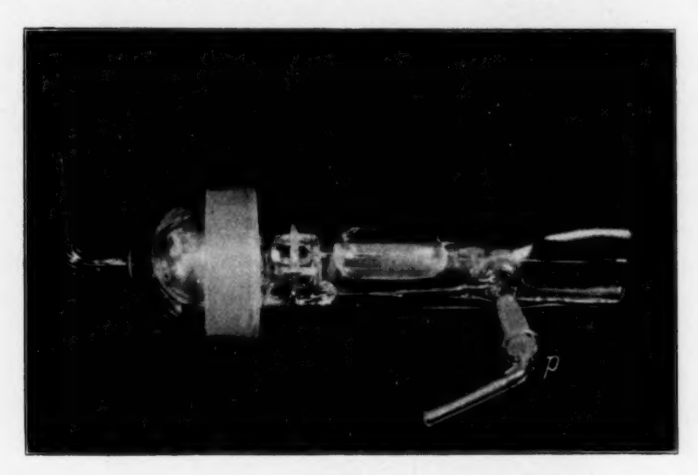


Fig. 4.

Dieser hat die Aufgabe, der Waage eine vollkommen gleichmässige Temperatur zu erteilen und deren Änderungen derart zu verzögern, dass während einer Messung praktisch Temperaturkonstanz herrscht. An dem Gussblock sind die Ablese- und Justiereinrichtungen befestigt, und zwar der Beleuchtungsspiegel mit Linse *q*, das etwa 40mal vergrössernde, mit Okularmassstab ausgerüstete Mikroskop *r*, die beiden eisenfreien Spulen *s*, der drehbare Nullstellungsmagnet *t* und die Arretierung *u*. Die obere Blockhälfte besitzt ferner Bohrungen für zwei Thermometer. Sämtliche Bohrungen sind auf der Aussenseite durch angegossene Ansätze verlängert. Der wasserdicht verschraubbare Block kann daher nahezu ganz in einen Thermostaten eingesetzt werden, falls dies für Präzisionsmessungen erforderlich ist.



Fig. 5.

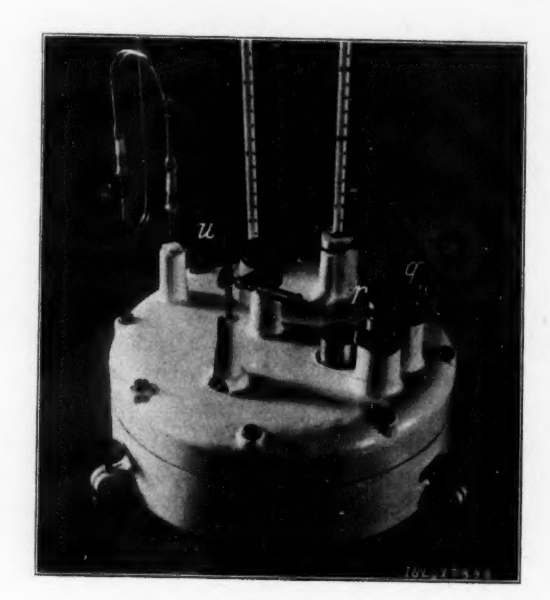


Fig. 6.

Eigenschaften der neuen Gasdichtewaage.

Entgegen den Beobachtungen, die WHYTLAW-GRAY und Mitarbeiter[1]) gemacht haben, ist durch die Lagerung der Waage mit einer gut polierten Schneide auf einer optisch planen Platte in Verbindung mit der Arretiervorrichtung, die die Schneide stets wieder an dieselbe Lagerstelle zurückführt, eine voll genügende Nullpunktskonstanz unschwer zu erreichen. So änderte sich bei sämtlichen bisher untersuchten neuen Waagen mit Schneidenlagerung der Nullpunkt weder durch leichtes Erschüttern und heftiges Schwingen des Waagebalkens, noch durch wiederholtes Arretieren um mehr als 0·5 Skalenteile des Okularmassstabs, entsprechend einer Bewegung der Zeigerspitze von etwa 0·015 mm. Nur bei Temperaturänderungen trat eine reversible Verlagerung ein, die bei einer der Waagen ungefähr 1 Skalenteil für 1° C betrug, eine Erscheinung, die wohl auf die Ausdehnung der Magnete zurückzuführen ist. Auch die Störungsfreiheit bezüglich äusserer Magnetfelder war befriedigend. Grössere Eisenmengen in unmittelbarer Nähe der Waage beeinflussen allerdings den Nullpunkt, doch lassen sich diese praktisch immer vermeiden. Auf Erschütterungen reagiert die Waage nicht stärker als eine gute Analysenwaage.

Eine der untersuchten Waagen besass folgende Eigenschaften:

Schwingungsdauer: 11 Sekunden;

Ausschlag für 0·01 mA Spulenstrom: 1·68 Skalenteile;

Gasdichteänderung zur Kompensation des Ausschlags für 1 mA Spulenstrom: $6{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ (4·37 mm *Hg* Luftdruck);

Empfindlichkeit (Gasdichteänderung für 1 Skalenteil Ausschlag): $4{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$ g/cm³ (0·026 mm *Hg* Luftdruck bei 20° C).

Der Regelbereich des Nullstellungsmagneten betrug etwa $\pm 8 \cdot 10^{-5}$ g/cm³, entsprechend ± 50 mm *Hg* Luftdruck.

Die Genauigkeit einer Dichtemessung ist infolge der hohen Empfindlichkeit der Waage, die durch Verlängern der Schwingungsdauer noch leicht gesteigert werden kann, im allgemeinen nur von der Genauigkeit der Druck- bzw. Kompensationsstrommessung abhängig. Da der prozentuale Fehler in der Druckmessung um so kleiner wird, je grösser der bei der Messung benutzte Gesamtdruck ist, empfiehlt es sich, die Waagen für Präzisionsmessungen für einen Luftdruck von

[1]) WHYTLAW-GRAY, PATTERSON und CAWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **134**, 7. 1931.

etwa 400 mm *Hg* ins Gleichgewicht zu bringen und die elektromagnetische Kompensationseinrichtung nur zur Kompensation eines kleinen Über- oder Unterdruckes zu verwenden. Für Messungen mit kleinen Gasmengen oder an leichten Gasen (*H* und *He*) wird dagegen für Vakuum ausgeglichen werden und der ganze Auftrieb elektromagnetisch kompensiert. Auf die Messverfahren näher einzugehen, erübrigt sich hier, da diese in den oben erwähnten Arbeiten[1]) ausführlich beschrieben sind. Dagegen sei eine bisher wenig beachtete Fehlerquelle, nämlich die Volumenänderung der Auftriebskugel, eingehender behandelt.

Fehler infolge Volumenänderung der Auftriebskugel.

Durch die Änderung des Volumens der Kugel mit dem Druck treten zwei Fehlerquellen auf. Die erste wird durch den verschiedenen Auftrieb infolge verschiedenen Volumens bei Eichung und Messung bedingt, falls diese nicht bei demselben Druck vorgenommen werden. Dieser Fehler ist sehr klein. Bei einer der untersuchten Kugeln von 35 mm Durchmesser war die Volumenänderung für 760 mm Druckänderung 6 mm³. Der Volumenfehler ist daher im ungünstigsten Falle, wenn die Druckdifferenz zwischen Eichung und Messung 760 mm *Hg* beträgt, nur 0·27‰. Weit grösser ist die zweite Fehlerquelle, die Verlagerung des Schwerpunktes der Kugel[2]). Bei Kompression der Kugel verschiebt sich ihr Schwerpunkt gegen die Schneide hin. Dadurch erfährt die Kugelseite der Waage einen zusätzlichen Auftrieb, der die Messresultate fälscht. Dieser Fehler lässt sich durch Rechnung nicht genau erfassen, da die Quarzkugeln nicht vollkommen gleichmässig in der Wandstärke hergestellt werden können und daher die Verlagerungen des Kugelschwerpunktes nicht genau berechnet werden können. Dieser Fehler ist bei der jetzigen Form der Waage mit der grossen Kugel und dem kleinen Verhältnis Abstand Kugelmittelpunkt—Schneide zum Kugelhalbmesser (vgl. S. 73) grösser als bei dem Modell STOCK-RITTER. Da für exakte Messungen es sich aber stets empfehlen wird, etwa beim Eichdruck zu messen, so wurde zugunsten der grösseren Empfindlichkeit der Waage und ihrer Stabilität die vorliegende Form bevorzugt. Um eine Abschätzung des Fehlers zu ermöglichen, soll die Korrektionsformel angeführt werden, die für

---

[1]) STOCK und RITTER, loc. cit. [2]) WHYTLAW-GRAY und Mitarbeiter (loc. cit.) haben diese dadurch vermieden, dass sie die Auftriebskugel mit einem Quarzfaden am Waagebalken aufhängten. Im Interesse der mechanischen Stabilität der Waage wurde dieser Weg hier nicht beschritten.

eine exakte Hohlkugel gelten würde. Sie lässt sich mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{\Delta v_i}{v_i} = \frac{9}{2} \frac{v_a}{m} \cdot s \cdot \frac{1-\mu}{E} \cdot p \tag{1}$$

leicht berechnen.

Darin bedeuten:

v_i: Innenvolumen der Kugel,
Δv_i: Volumenänderung der Kugel,
v_a: Aussenvolumen der Kugel,
m: Gewicht der Kugel,
s: Spez. Gewicht des Kugelmaterials,
E: Elastizitätsmodul des Kugelmaterials,
μ: POISSONsche Konstante des Kugelmaterials,
p: Druckzunahme.

Bezeichnet man mit:

δ: Gesuchte Dichte unter Normalbedingungen,
δ': Dichte des Eichgases unter Normalbedingungen,
p: Messdruck,
p': Druck des Eichgases, der denselben Auftrieb wie bei der Messung ergeben würde (aus der Eichkurve zu entnehmen),
T: Absolute Messtemperatur,
T': Absolute Eichtemperatur,
p_0: Normaldruck,
T_0: Absolute Normaltemperatur,
r_i: Innenhalbmesser der Kugel,
l: Abstand Kugelmittelpunkt—Schneide,

so wird die Korrektionsformel:

$$\delta = \delta' \frac{T}{p} \cdot \frac{p'}{T'} \left[1 - \frac{9}{2} s \cdot \frac{1-\mu}{E} \cdot \frac{v_a}{m} \cdot (p'-p) + \frac{3}{2} s \cdot \frac{1-\mu}{E} \cdot \frac{r}{l} \cdot \frac{p_0 T'}{\delta' T_0} \left(1 - \frac{p}{p'}\right)\right]. \tag{2}$$

Das Korrektionsglied

$$-\frac{9}{2} s \cdot \frac{1-\mu}{E} \cdot \frac{v_a}{m} (p'-p)$$

gibt die Volumenkorrektion. Sie hängt von der Wandstärke der Kugel ab; ausserdem ist sie der Differenz von Eich- und Messdruck direkt proportional, wird also um so grösser, je grösser diese Drucke sind und je mehr die Dichten des Eich- und Messgases voneinander abweichen.

Das Glied $\frac{3}{2} s \cdot \frac{1-\mu}{E} \cdot \frac{r}{l} \cdot \frac{p_0 T'}{\delta' T_0} \left(1 - \frac{p}{p'}\right)$

gibt die Korrektion für die Verlagerung des Kugelschwerpunktes. Sie ist nicht von der Wandstärke der Kugel, dagegen von dem Verhältnis des Kugelhalbmessers zum Abstand Kugelmittelpunkt—Schneide abhängig. Die absolute Höhe der Drucke geht in das Korrektionsglied nicht ein, sondern nur deren Verhältnis, das bei gleicher Eich- und Messtemperatur umgekehrt proportional dem Verhältnis der Dichten von Eich- und Messgas ist. In Fig. 7 sind die nach (2) berechneten Korrektionen als Funktion dieses Verhältnisses für eine der untersuchten Waagen aufgetragen unter Voraussetzung einer Eich- und Messtemperatur von 20° C und eines Eichdruckes von 100 mm *Hg*.

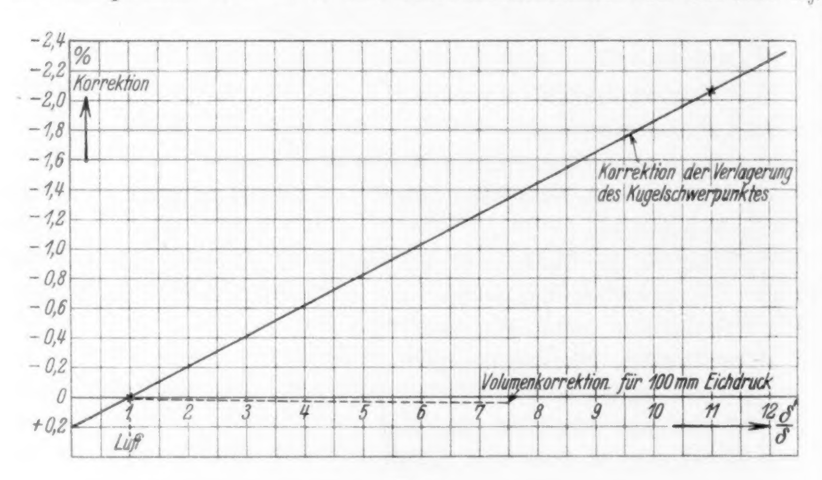


Fig. 7.

Die Volumenkorrektion ist, wie man sieht, sehr klein gegenüber der Korrektion der Verlagerung des Kugelschwerpunktes. Die letztere kann in ungünstigen Fällen, wie etwa bei der Messung von Wasserstoff gegen Luft $\left(\frac{\delta'}{\delta} = 14{\cdot}4\right)$, zu Fehlern von mehreren Prozenten führen. Daraus geht hervor, dass es für Präzisionsmessungen unerlässlich ist, ein Eichgas von ungefähr der Dichte des zu messenden Gases zu wählen. Eine weitere Diskussion von (2) erübrigt sich, da die Gleichung aus dem oben angeführten Grund nur dann zur Korrektion benutzt werden kann, wenn die Konstanten für die betreffende Waage experimentell bestimmt werden.

Eine Möglichkeit zur Verminderung der Fehler infolge der Schwerpunktsverlagerung besteht darin, die Kugel derart an den Waage-

balken anzusetzen, dass sich ihr Schwerpunkt nur parallel zur Schneide verschiebt. Dahingehende Versuche mussten jedoch äusserer Umstände halber abgebrochen werden.

Zusammenfassung.

Es wird eine Schwebewaage für Gasdichtebestimmungen mit elektromagnetischer Messeinrichtung beschrieben, deren Empfindlichkeit gegen magnetische Störfelder gegenüber der Gasdichtewaage nach Stock und Ritter durch Einbau eines astatischen Magnetpaares vermindert ist. Ausserdem sind Nullpunktsverschiebungen durch Lagerung der Waage mit Schneide und Platte vermieden. Die Empfindlichkeit (1 Skalenteil Ausschlag bei einer Dichteänderung von etwa $4 \cdot 10^{-8}$ g/cm³) kann durch Verlängerung der Schwingungsdauer noch beträchtlich gesteigert werden. Hinsichtlich Behandlung und Erschütterungsfreiheit des Aufstellungsortes ist die Waage nicht anspruchsvoller als eine gute Analysenwaage.

Die durch die Kompressibilität der Auftriebskugel entstehenden Fehler werden besprochen, die bei allen Gasdichtewaagen auftreten, deren Kugel fest mit dem Waagebalken verbunden ist. Es wird eine Korrektionsgleichung angegeben, aus der hervorgeht, dass es bei Präzisionsmessungen unerlässlich ist, die Waage mit einem Gas zu eichen, dessen Dichte nur wenig von der des zu messenden Gases abweicht.

Messungen mit der in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen Schwebewaage.

Dichteschwankungen und Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft[1].

Von

Alfred Stock, Hans Ramser und **Gerhard Eyber.**

(Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 11. 32.)

Die in der vorangehenden Mitteilung von LEHRER und KUSS beschriebene neue Form der Schwebewaage wird zu Luftdichtebestimmungen benutzt. Es werden wieder Dichteschwankungen der atmosphärischen Luft von fast $^1/_{10}$% festgestellt. Sie sind, wie gleichzeitig ausgeführte *O*-Bestimmungen zeigen, nicht von wechselndem Sauerstoffgehalt der Luft verursacht.

Die in der vorangehenden Mitteilung beschriebene Form der Schwebewaage, insbesondere die Lagerung mit einer Schneide auf ebener Platte und die Anbringung einer Arretiervorrichtung bedeuten eine grosse Vervollkommnung des Instruments. Neben der Genauigkeit der Gasdichtebestimmungen ist auch die Transportfähigkeit der Waage dadurch erheblich gesteigert. In dieser Gestalt kann die Waage auch der Industrie überall die besten Dienste leisten, wo genaue Gasdichtebestimmungen oder mit deren Hilfe Gasanalysen einfach und schnell gemacht werden sollen.

Unter den Mängeln des alten Waagemodells litten wir selbst, seit wir unsere Versuche aus dem ruhig gelegenen Dahlemer Kaiser Wilhelm-Institut in das hiesige Laboratorium verlegten, das den Erschütterungen benachbarter Strassen ausgesetzt ist. Ungeachtet vieler Verbesserungsversuche, die die Lagerung der bei den früheren Waagemodellen verwendeten Nadelspitzen und die Dämpfung der Erschütterungen[2]) betrafen, waren Nullpunktsänderungen und Beeinträchti-

[1]) Vgl. die früheren Mitteilungen: Schwebewaage: A. STOCK und G. RITTER, Z. physikal. Ch. **119**, 333. 1926 (I). C_2H_4 als Vergleichsgas: A. STOCK und G. RITTER, Z. physikal. Ch. **124**, 204. 1926 (II). Nachtrag: Z. physikal. Ch. **126**, 172. 1927 (III). Elektromagnetische Schwebewaage: A. STOCK, Z. physikal. Ch. (A) HABER-Bd. **139**, 47. 1928 (IV). Die Dichteschwankungen der Luft: A. STOCK und G. RITTER, Z. angew. Ch. **39**, 1463. 1926 (V). [2]) Z. B. Anwendung schwerer Steinplatten als Unterlage für die Waage, unter Zwischenschaltung von stossdämpfenden Gummifüssen und Bremsen aus Metallblech in hochviscosem Öl.

gungen der Messgenauigkeit nicht zu vermeiden. Das neue Waagemodell, das uns die I. G. Farbenindustrie A.-G. dankenswerterweise sogleich zur Verfügung stellte, bedeutete eine Erlösung. Die Waage arbeitete, einmal horizontal justiert (vgl. unten), ohne jede Störung und Verschiebung der Nullstellung, so dass die Genauigkeit der Messungen wieder allein von der Temperatur- und Druckbestimmung begrenzt wurde. Eine weitere Verbesserung kann, wie die vorstehende Abhandlung bereits ausführt, die Waage erfahren, wenn man durch eine andere Befestigung der Auftriebskugel am Balken verhütet, dass sich der Kugelschwerpunkt bei Druckänderungen verschiebt. Sie wird ohne Schwierigkeit möglich sein. Für unsere Messungen spielte sie keine Rolle, weil die untersuchten Gase (Luft und C_2H_4) fast gleiche Dichte haben.

Die vorliegenden Untersuchungen knüpfen an unsere früheren über die Dichteschwankungen der atmosphärischen Luft (V) an und ergänzen sie durch gleichzeitige Sauerstoffbestimmungen. Wir mussten sie aus äusseren Gründen leider abbrechen, ehe sie ihr letztes Ziel erreichten: die Feststellung der Ursache der Luftdichteschwankungen. Doch werden die dabei gesammelten experimentellen Erfahrungen für weitere Arbeiten mit der Schwebewaage von Nutzen sein.

Wir bestimmten die Luftdichte wieder, indem wir C_2H_4 als Vergleichsgas benutzten. Die Schwebewaage diente nur als „Nullinstrument", um bei beiden Gasen die gleicher Dichte entsprechenden Drucke zu finden. Von den Magneten wurde kein Gebrauch gemacht.

Die Achatfläche, auf der die Waage schwingt, muss genau horizontal stehen. Dies lässt sich folgendermassen erreichen. Nachdem die untere Hälfte des Aluminiumblocks waagerecht aufgestellt und die Waage in ihr Glasgehäuse so eingesetzt ist, dass die Zeigerspitzen mit der Beobachtungslupe zu sehen sind, wird (siehe Fig. 1) eine als Spiegel dienende, plan geschliffene Glasplatte Sp mit der polierten Fläche nach oben über der Waage genau horizontal (Libelle) so angebracht, dass man an ihrem Rande vorbei die Achatfläche A anvisieren kann. Mittels eines zweiten, mit einem Loch L versehenen Spiegels werden A und Sp beleuchtet. Man visiert durch L hindurch A und den Rand von Sp so an, dass sich das Bild des Loches halb in A und halb in Sp spiegelt. Beide Bildhälften passen genau aneinander, sobald A horizontal steht.

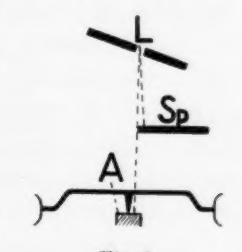


Fig. 1.
Justierung der Waage.

Von besonderer Wichtigkeit sind die Kenntnis der Messtemperatur und die Temperaturkonstanz während der Messung; eine Änderung um 0·01° ändert die Gasdichte schon um $0·4 \cdot 10^{-4}$. Wir gingen von dem früher benutzten 0°-Bad (destilliertes Wasser mit Eis aus destilliertem Wasser) ab, weil dessen Temperatur nicht in allen Teilen lange genug konstant blieb und Rühren sich wegen der Erschütterung verbot. Statt dessen kam ein 40 Liter Wasser fassender Thermostat[1]) zur Anwendung, der durch elektrische Heizung auf 0·01° genau bei etwa 20° gehalten wurde. Die Durchmischung besorgte eine kleine, durch einen zur Vermeidung von Erschütterungen an der Mauer befestigten Motor angetriebene Turbinenpumpe, die das Wasser ohne Wellenbewegung von einer Ecke des Thermostaten zur gegenüberliegenden trieb. Der die Waage umschliessende Aluminiumblock ruhte auf einem starken Eisengestell und war einige Zentimeter hoch mit Wasser bedeckt. Mit dem früheren Waagemodell wäre die beschriebene Durchmischung des Wassers ohne Nullpunktsstörungen nicht möglich gewesen. Um den Einfluss des Wechsels der Raumtemperatur, die möglichst in der Nähe von 20° gehalten wurde, zu verringern, war das Volumen der die Waage und das Manometer verbindenden Rohre und des daran angeschlossenen Druckreglers (I, S. 345, Fig. 4 *F*) recht klein gehalten. Die Feineinstellung des Druckreglers wurde durch eine kapillare Verengung im Quecksilberrohr erleichtert.

Für die Druckablesungen stand ein von R. Fuess gebautes Präzisionskathetometer zur Verfügung. Es enthielt einen in $^1/_1$ mm geteilten Massstab (93 cm lang, 22×8 mm Querschnitt) aus glasklarem Quarz, dessen thermische Ausdehnung vernachlässigt werden konnte. Die Teilungsfehler lagen laut Eichung durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt durchweg unter 0·01 mm. Die Ablesevorrichtung gestattete, Massstab und Manometer gleichzeitig im Gesichtsfeld zu sehen. Kuppeneinstellung mit Spinnfaden. Eine Drehung der in 100 Teile geteilten Messspindel entsprach $^1/_4$ mm Höhenänderung. Bei

[1]) Unten und aussen mit 7 cm dicker Schicht von Sägespänen isoliert. Wasser mit Paraffinöl überschichtet. Fünf hintereinander geschaltete Heizspiralen in mit Paraffinöl gefüllten Reagensgläsern. Grosser, einschliesslich des Quecksilberrohres in das Bad eintauchender Toluolregulator, dessen elektrischer Kontakt ein Quecksilberrelais betätigte. Heizstrom von etwa 0·8 Amp. (zur Vermeidung magnetischer Störungen Wechselstrom). In $^1/_{100}$° geteiltes Thermometer im Bad; im Aluminiumblock der Waage (Dichtung mit ölgetränkter Asbestschnur) zweites, in $^1/_{10}$° geteiltes Thermometer.

28 cm Abstand Fernrohr-Manometer deckte sich 1 mm des Massstabs mit 4 mm des Manometers. Die Druckablesungen waren auf $^1/_{100}$ mm genau.

Das Manometer glich dem früher benutzten (I, S. 345, Fig. 4*D*); nur standen beide Quecksilbersäulen genau übereinander, und der tote Raum war möglichst verkleinert. Die lichte Weite der Ablesezonen betrug 20 mm[1]), die Wandstärke 1 mm. Das Rohr war in den Ablesebezirken optisch fehlerlos, wie die kathetometrische Vermessung eines geeichten Millimetermassstabs durch das Glas hindurch erwiesen hatte. Um das Manometer auf bekannter und gleichmässiger Temperatur zu halten, benutzten wir ein Luftbad. Von dem bei Präzisionsmessungen meist gebrauchten Wassermantel sahen wir ab, weil die Ablesung durch das Wasser und eine weitere Glasschicht hindurch Unsicherheiten in die Druckablesung bringt. Als Luftbad diente ein das ganze Manometer umschliessender starkwandiger, geräumiger (20 × 20 cm Querschnitt) Holzkasten, der auf der Beobachtungsseite einen 8 mm weiten, 80 cm langen Spalt trug, durch den hindurch die Manometerablesung erfolgte. Die bei der Ablesung gerade nicht gebrauchten Teile des Spaltes wurden mit verschiebbaren dicken Filzstreifen verschlossen. Dem Spalt gegenüber war eine ähnlich gestaltete starke Mattglasscheibe in das Holz eingesetzt. Nur in der Ablesegegend von aussen beleuchtet, liess sie den Meniscus als scharfen Schatten auf hellem Grund erscheinen. Ein kleiner Ventilator (Luftwärmer „Fön" ohne Heizvorrichtung) blies durch ein 8 cm weites, etwa 2 m langes, dünnwandiges Messingrohr hindurch einen gleichmässigen Luftstrom von Zimmertemperatur von oben her in den Holzkasten hinein. Die Luft zog ausser durch den Beobachtungsspalt durch einige am unteren Ende des im übrigen geschlossenen Kastens angebrachte Löcher ab. Diese Anordnung hat sich sehr bewährt. Bei den Messungen unterschieden sich die Manometertemperaturen oben und unten meist nur um einige Hundertstelgrad, selbst wenn sich die Raumtemperatur im Laufe des Tages erheblich änderte. Dem „Kleben" des Manometerquecksilbers beugte ein leichter elektrischer Klopfer vor.

Mit diesen Einrichtungen liessen sich die Dichten mühelos auf wenige Hunderttausendstel genau bestimmen, was mit dem Kolbenwägungsverfahren auch bei grösster Sorgfalt kaum zu erreichen ist.

[1]) Eine weitere Vergrösserung, wie sie (bis 40 mm) zur Ausschaltung der Kapillardepression angewendet wird, verbot sich, weil die Länge des Kathetometerfadenkreuzes für die Auffindung des Kuppenscheitels nicht ausgereicht hätte.

Als Vergleichsgas diente wie früher (vgl. II, S. 205) dargestelltes und gereinigtes C_2H_4[1]).

Die zu untersuchende atmosphärische Luft wurde ausserhalb des Stadtgebiets in unbewaldeter Gegend entnommen. Wir liessen sie in bis auf 10^{-3} mm evakuierte, einen Hahn tragende 10-Liter-Kolben durch ein langes Wattefilter hindurch langsam einströmen. Der Vorratskolben wurde an die Vakuumapparatur angeblasen, mit der auch die Schwebewaage verbunden war. Die Überführung der Luft in die Apparatur und in das Gehäuse der Waage erfolgte durch einen Feinregulierhahn und einen empfindlichen Strömungsmesser hindurch so langsam, dass die erforderlichen 140 cm³ $^1/_2$ Stunde zum Einströmen brauchten. In zwei mit flüssiger Luft gekühlten U- und Spiralrohren gab die Luft ihr H_2O und CO_2 ab.

Die C_2H_4- und Luftdichtebestimmungen wurden meist doppelt gemacht. Beim C_2H_4, das sich mit flüssiger Luft praktisch vollständig kondensieren lässt, benutzten wir immer dasselbe Präparat, dessen Dichte gelegentlich mit derjenigen einer Standardprobe verglichen wurde; bei der Luft zwei Proben aus demselben Kolben. Die für gleichzeitig genommene Luftproben gefundenen Dichten schwankten nur um wenige Hunderttausendstel ihres Wertes. Um zu prüfen, ob das Abkühlen mit flüssiger Luft alles H_2O entfernte, füllten wir gleichzeitig Luft in zwei Vorratskolben, deren einer Phosphorpentoxyd enthielt. Die erste Probe wurde wie sonst behandelt zur Dichtebestimmung verwendet, die zweite, nachdem sie 24 Stunden über dem Phosphorpentoxyd gestanden hatte. Die Gleichheit der gefundenen Dichten (1·20523 und 1·20525) bewies, dass die Trocknung durch Kühlen vollständig war.

Wie die unten wiedergegebenen Resultate zeigen, schwankten die Luftdichten bei 19·9° zwischen 1·20473 und 1·20569, d. h. um fast 10^{-3}, einen Wert, der weit ausserhalb der Fehlergrenze der Bestimmungen liegt, etwas kleiner ist, als bei unseren früheren Versuchen (0°-Dichten zwischen 1·29135 und 1·29305; $1·7 \cdot 10^{-3}$ Schwankung),

[1]) Auf die Berechnung der Resultate sei nicht eingegangen, zumal es hier nicht auf die absolut genaue Bestimmung der Gasdichten, sondern nur auf Ermittlung der Schwankungen ankam. Der Berechnung liegen zugrunde: Litergewicht des C_2H_4 bei 0°, 760 mm = 1·26054 g; Kompressibilitätsfaktor (für die Messtemperatur von 19·90°) des $C_2H_4 = 107·4 \cdot 10^{-6}$, der Luft $= 8·22 \cdot 10^{-6}$; Ausdehnungskoeffizient für Quecksilber in Glas = 0·0001818; Berücksichtigung der Kapillardepression nach KOHLRAUSCH „Lehrbuch der praktischen Physik“.

etwas höher, als er von den meisten anderen Autoren beobachtet wurde[1]). Die Schwankungen müssen natürlich in hohem Grade von meteorologischen Zufälligkeiten abhängen.

Es liegt am nächsten, die Ursache der Dichteschwankungen im Wechsel des Sauerstoffgehalts der Luft zu suchen. Er liesse sich durch die auf der Erde stattfindenden biologischen Prozesse und auch durch die für die höheren Schichten der Atmosphäre anzunehmende (freilich analytisch noch nicht nachgewiesene) Abnahme des relativen *O*-Gehalts erklären. Allerdings entspräche eine Dichteänderung von 10^{-3} einer Änderung des *O*-Gehalts von nicht weniger als 0·8% (d. h. etwa 4% der *O*-Menge selbst).

Möglichst genaue Bestimmungen des *O*-Gehalts der Luft sind nach verschiedenen Verfahren wiederholt gemacht worden[2]). Nur die älteste Arbeit von Jolly ergab eine erhebliche Schwankung; im übrigen lagen die Differenzen innerhalb der Analysenfehlergrenzen. Allein Moles[3]) beschäftigte sich mit dem Zusammenhang zwischen Dichte und *O*-Gehalt der Luft, allerdings nur in zwei Versuchen:

	Litergewicht 0°	Analysenverfahren	*O* gef. in Proz.	*O* ber. (a. d. Gewicht d. Restgases) in Proz.
I.	1·29253	Mit *Cu* absorb.	20·81	20·83
II.	1·29306	„ *Cu* „	21·07	21·07
		„ *P* „	21·05	21·07

Nach diesen Zahlen schienen die Änderungen der Dichte und des *O*-Gehalts parallel zu gehen.

Wir haben Dichte und *O*-Gehalt an einer grösseren Zahl von Luftproben bestimmt und kamen dabei zu einem anderen Ergebnis.

Nach verschiedenem Probieren benutzten wir für die *O*-Bestimmung folgendes Verfahren, bei dem der Sauerstoff in einer geschlossenen Apparatur (siehe Fig. 2) mit *Cu* absorbiert und die dabei eintretende Druckerniedrigung gemessen wurde.

[1]) Regnault (1847) $0·5 \cdot 10^{-3}$, Jolly (1879) $0·6 \cdot 10^{-3}$, Agamemnone (1885) $0·9 \cdot 10^{-3}$, Guye und Mitarbeiter (1910 bis 1920) $1 \cdot 10^{-3}$, Moles (1930) $0·7 \cdot 10^{-3}$.
[2]) Z. B. von Jolly (1879, Absorption des *O* mit elektrisch erhitzter Kupferspirale, 20·53 bis 21·01% *O*); Hempel (1885, Pyrogallolpipette, 20·88 bis 20·97%); Kreusler (1879, Kupfereudiometer, 20·90 bis 20·94%); Watson (1911, Phosphor, 20·93 bis 21·04%); Benedict (1912, Pyrogallol, 20·89 bis 20·96%). [3]) Moles, Trab. del Laboratorio de Investig. Fisicas, Nr. 79. 1930. *O* durch auf 650° erhitztes *Cu*-Drahtnetz aufgenommen, aus der Gewichtsvermehrung berechnet; in ähnlicher Weise durch Absorption mit *P*.

Das senkrecht stehende, 2 cm weite, 20 cm lange Quarzrohr *A* enthielt eine 15 cm lange Rolle Kupferdrahtnetz (reinstes Elektrolytkupfer, mehrmals in Sauerstoff erhitzt und bei 500° mit Wasserstoff reduziert[1])), und war durch den wassergekühlten, mit einem dünnen Ring von Siegellack gedichteten Schliff *B* mit der Kugel *C*, dem Kapillarrohr *D* und dem 1 cm weiten Quecksilbermanometer *E* verbunden. Mit Hilfe des evakuierbaren Niveaugefässes *F* wurde das Quecksilber bei allen Druckablesungen auf eine dicht unter *D* angebrachte Marke *G* eingestellt, so dass das Gas in der Apparatur immer gleiches Volumen hatte. Die Manometerablesung erfolgte mit Spiegelskala und Fernrohr. Das *Cu*-Drahtnetz konnte durch einen kleinen elektrischen Ofen erhitzt werden. Bei den Druckmessungen wurden *A* und *C* in einem Thermostaten auf konstante Temperatur, nahe Zimmertemperatur, gebracht. Das Volumen des ausserhalb des Thermostaten befindlichen Raumes (unterhalb des Hahnes *H*, in *D* und bei *G*) betrug noch nicht 1% des Gesamtgasvolumens.

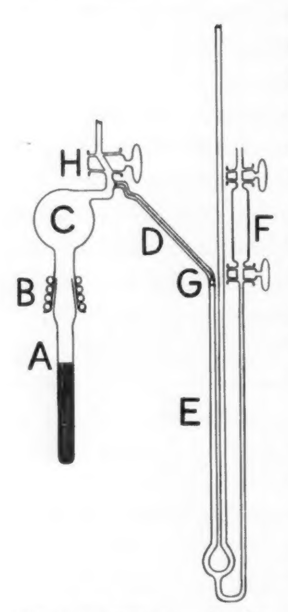


Fig. 2. Apparatur für die *O*-Bestimmung.

Verlauf einer Analyse: Sorgfältiges stundenlanges Evakuieren unter Erhitzen von *A* auf 500° (Druckkontrolle mit MacLeod-Manometer); die vollständige Entgasung des *Cu* erfolgte sehr langsam. Nach Abkühlen Einfüllen der Luft durch Hahn *H* aus dem Vorratskolben wie bei der Dichtebestimmung (Trocknung usw. mit flüssiger Luft). Einbringen von *A*, *B*, *C* in den Thermostaten; Druckablesung. Absorption des *O* durch 4stündiges Erwärmen von *A* auf 400°; um Übersteigen von Quecksilber aus *E* nach *A* zu verhüten, senkten wir das *Hg* im Manometer zunächst; nach 1 Stunde, wenn der grösste Teil des *O* verschwunden war, wurde es unter wiederholtem Heben und Senken bis zur Marke *G* gebracht, damit auch der noch in *D* usw. gebliebene Sauerstoff restlos absorbiert werden konnte. Wie besondere

[1]) Wir hatten gelegentlich bei der Analyse Schwierigkeiten, deren Ursache lange rätselhaft blieb. Wahrscheinlich war sie in einem kleinen *CO*-Gehalt des verwendeten Bomben-*H* zu suchen; beim Glühen schieden sich Spuren *C* auf dem *Cu* ab.

Versuche zeigten, war nach 4stündigem Erhitzen kein *O* mehr nachzuweisen[1]). Zum Schluss Wiedereinbringen in den Thermostaten und Druckmessung.

Zur Prüfung dieses Analysenverfahrens setzten wir zu einer Probe Luft, deren *O*-Gehalt bestimmt war, etwa 0·15 Volumproz. *O*[2]) und analysierten auch dieses Gemisch: Gefunden in der Luft: I. 20·82, II. 20·78, III. 20·77, im Mittel 20·79 % *O*; in der mit *O* versetzten Luft: I. 20·98, II. 20·98, III. 20·98, IV. 20·95, im Mittel 20·97 % *O*. Das kleine Mehr an *O* liess sich also einwandfrei bestimmen.

Die folgende Zusammenstellung enthält die von uns gefundenen Luft-Litergewichte in Gramm mit Datum und Barometerstand (Millimeter) der Entnahmezeit:

1931:	17. 9.	24. 9.	30. 9.	8. 10.	15. 10.	20. 10.	27. 10.	29. 10.
	1·20524	1·20528	1·20569	1·20535	1·20519	1·20528	1·20533	1·20530
	755	759	754	759	765	750	755	751
1931:	31. 10.	7. 11.	23. 11.	4. 12.	9. 12.	12. 12.	17. 12.	21. 12.
	1·20516	1·20527	1·20551	1·20558	1·20538	1·20498	1·20478	1·20496
	764	746	758	749	760	763	765	770
1931:	24. 12.	29. 12.	1932:	5. 1.	11. 1.	19. 1.	24. 1.	1. 2.
	1·20515	1·20517		1·20515	1·20522	1·20529	1·20535	1·20524
	774	738		759	?	768	769	766
1932:	5. 2.	10. 2.	21. 2.	29. 2.	8. 3.	10. 3.	16. 3.	19. 3.
	1·20531	1·20515	1·20516	1·20496	1·20515	1·20497	1·20499	1·20473
	760	755	768	757	745	750	753	760
1932:	4. 4.	10. 4.	15. 4.					
	1·20487	1·20516	1·20492					
	742	749	743					

Bei 18 Luftproben wurden zugleich *O*-Bestimmungen gemacht. Fig. 3 zeigt die Resultate in Verbindung mit den zugehörigen Litergewichten und Barometerständen.

Das Ergebnis ist, in Übereinstimmung mit den sorgfältigen Untersuchungen von BENEDICT[3]), dass die Schwankungen im *O*-Gehalt der atmosphärischen Luft nur wenig über die Analysenstreuung hinausgehen und ganz anders verlaufen als die Dichteschwankungen. In

[1]) Das Gas färbte eine im Vakuum hergestellte farblose Pyrogallollösung nicht, während bei einem Gemisch von *O*-freiem *N* und 0·08 % *O* sofort Dunkelfärbung erfolgte. [2]) Der evakuierte Kolben erst mit *O* bis zu 1·1 mm Druck, dann mit Luft bis Atmosphärendruck gefüllt. [3]) BENEDICT, Carnegie Inst. Publ. **166**, Washington 1912.

ihnen kann also die Ursache für die hier wieder bestätigten erheblichen Schwankungen der Luftdichte nicht gefunden werden. Offenbar genügen die Winde, um biologisch verursachte örtliche O-Unterschiede im ganzen auszugleichen. Das Fehlen stärkerer vertikaler Luftströmungen in der Stratosphäre verhindert, dass sich die andere Zusammensetzung der höheren Atmosphärenschichten auf der Erdoberfläche bemerkbar macht.

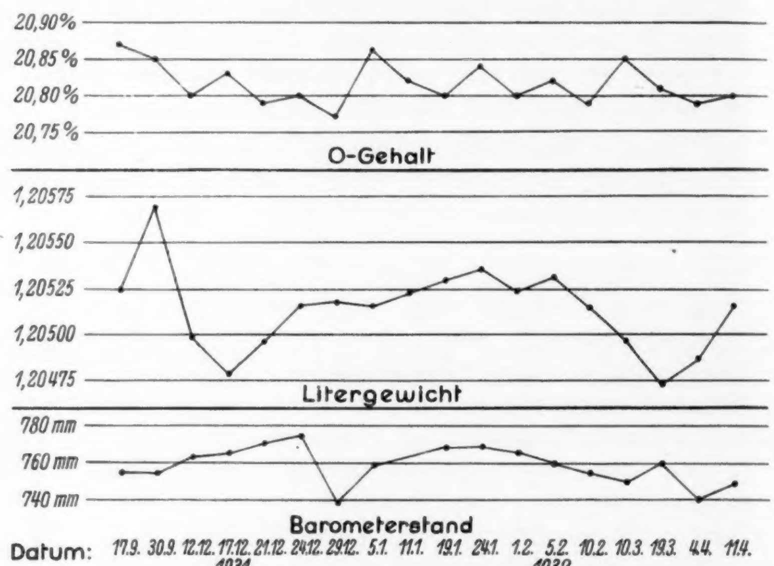


Fig. 3. Die Schwankungen von O-Gehalt, Luftdichte und Barometerstand.

Auch diesmal ergab sich kein Zusammenhang zwischen den Schwankungen der Luftdichte und denjenigen des Barometerstandes.

Eine Lösung des Rätsels der Luftdichteschwankungen ist von der Untersuchung der nach Absorption des O bleibenden Gasreste zu erwarten. Leider ist es uns, wie erwähnt, zur Zeit nicht möglich, die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen.

Lineare Erscheinungen. I[1]).

Lineare Benetzung und lineare Adsorption; Micellargewichte und micellare Dimensionen lyophiler Kolloide.

Von

D. L. Talmud, B. A. Talmud und S. E. Bresler.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 11. 32.)

Es werden Erscheinungen der linearen Benetzung und linearen Adsorption beschrieben. Ein Verfahren zur Messung der linearen Adsorption, eine Methode zur Bestimmung micellarer Dimensionen und des Gewichts lyophiler Kolloide wird angegeben.

Die Untersuchung einer Reihe von Erscheinungen, wie z. B. Adsorption, Katalyse, Elektronenausbeute, die an der Grenzfläche zweier Phasen verlaufen, führten zur Annahme von heterogenen Eigenschaften der Phasengrenzfläche, d. h. von speziellen „aktiven Zentren", die sich auf derselben befinden. Diese Sachlage folgt unmittelbar aus den TAYLORschen Versuchen[2]) über die Adsorptionswärmen von kleinen Gasmengen, aus den allbekannten Tatsachen der Vergiftung und Aktivierung von Oberflächen durch kleine Beimengungen bei Katalysatoren und beim Photoeffekt. Von jeher existiert die Tendenz, diese „aktiven Zentren" als Kanten und Winkel von Mikrokriställchen oder auch als Korngrenzen zwischen Kristalliten zu deuten. Zum erstenmal wurde die Frage nach der Überschussenergie von Molekeln auf Kristallkanten, d. h. nach der Anwesenheit einer eigenartigen linearen Spannung schon im Jahre 1924 von BORN im Zusammenhang mit seiner Theorie der Kristallgitter aufgeworfen[3]). Seitdem wurde das Problem der Grenzlinien auf Oberflächen mehrfach diskutiert. In einer Reihe von Arbeiten versuchten SCHWAB[4]) diese Überlegungen zur Erklärung katalytischer Prozesse und VOLMER[5]) auf das Problem des Kristallwachs-

---

[1]) Vorgetragen auf der Konferenz für physikalische Chemie der Flotationsprozesse am 13. Juli 1932 in Moskau. [2]) TAYLOR, J. physical Chem. **30**, 145. 1926. Pr. Roy. Soc. (A) **108**, 105. 1925. [3]) BORN, Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften, Bd. V. Von einer bestimmten linearen Tension sprach aber schon GIBBS, The collected Works, Bd. I, S. 288. 1928. [4]) SCHWAB, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 385. 1928. **2**, 262. 1929. [5]) VOLMER und WEBER, Z. physikal. Ch. **119**, 277. 1926.

tums anzuwenden. Bis zum Jahre 1931 existierte keine direkte experimentelle Bestätigung einer besonderen Aktivität der Grenzlinien. Als erste Experimente auf diesem Gebiet müssen die qualitativen Versuche von SCHWAB[1]) über die Adsorption radioaktiver Salze und die in vorliegender Mitteilung geschilderten quantitativen Versuche gelten.

Die Verfasser stiessen zum erstenmal auf das Problem der Linearadsorption, als sie die Benetzung auf den Grenzlinien dreier Phasen untersuchten. Über diese Versuche, die wir im folgenden kurz lineare Benetzung nennen werden, hat der eine von uns (D. TALMUD) in dieser Zeitschrift eine vorläufige Mitteilung veröffentlicht[2]).

Leider hat sich bei der Übersetzung der Notiz ein unangenehmer Fehler eingeschlichen. Anstatt des Ausdrucks „Grenzlinie dreier Phasen" wurde der Ausdruck „Grenzfläche dreier Phasen" gebraucht. Dieser Fehler des Übersetzers rief eine Arbeit von WO. OSTWALD[3]) hervor, die der Frage der Terminologie von linearen Erscheinungen gewidmet war. Wir möchten nur darauf hinweisen, dass bei dem gleichzeitig veröffentlichten russischen Text dieser Notiz der erwähnte Terminologiefehler selbstverständlich fehlt[4]).

1. Lineare Benetzung.

Die Versuche über lineare Benetzung und über das Zerfliessen einer Flüssigkeit auf der Grenzlinie dreier Phasen wurden folgendermassen ausgeführt. Auf diese oder jene Art wurde die Grenzlinie dreier Phasen geschaffen. Im Falle der Grenzlinie fester Körper | fester Körper | Gas wurde dies durch einfachen Kontakt von zwei geschliffenen Platten erreicht. Die Grenze Flüssigkeit | Flüssigkeit | Gas entstand durch Auftragen eines Flüssigkeitstropfens auf eine andere Flüssigkeit. Es entsteht eine auf der Oberfläche der einen Flüssigkeit schwimmende Linse, deren Umfang die Grenzlinie dreier Phasen bildet. Schliesslich wurden die Grenzlinien Flüssigkeit | fester Körper | Gas und Flüssigkeit | fester Körper | Flüssigkeit durch Eintauchen einer festen Platte in die Flüssigkeit erhalten.

Auf die Grenzlinie wurde ein Tröpfchen der Substanz aufgetragen. Je nach dem Charakter der Substanz und der drei sich gegenseitig berührenden Phasen behielt der Tropfen entweder seine Form oder zerfloss mit grosser Geschwindigkeit, wobei er auf der Grenzlinie unabhängig von deren Länge einen Faden ergab. Die Dicke des Fadens konnte man in weiten Grenzen durch die Länge der Grenzlinie variieren. Im Falle kleiner Tropfen und langer Grenzen gelang es, Fäden zu bekommen, die für das Auge unsichtbar waren. Der Bequemlichkeit der Beobachtung halber wurde die zerfliessende Substanz gewöhn-

[1]) SCHWAB, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 13. 1931. [2]) D. TALMUD, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 237. 1931. [3]) WO. OSTWALD, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 91. 1931. [4]) D. L. TALMUD, Z. phys. Ch. (russ.) **2**, 744. 1931.

lich etwas gefärbt. Trotz ihrer Einfachheit blieb diese Erscheinung bisher unbeachtet und wird von uns zum erstenmal beschrieben. Die Theorie dieser Erscheinung ist sehr einfach[1]).

Es sei eine Grenzlinie vorhanden, die durch die Flächen A und B und z. B. ein gasförmiges Mittel C gebildet wird. Auf der Grenzlinie befindet sich ein Flüssigkeitstropfen D. Der Tropfen kann sich im Gleichgewicht befinden, falls er mit den Flächen A und B entsprechende Winkel α und β bildet, die auf bekannte Weise aus den Bedingungen der kapillaren Steighöhe bestimmt werden. Bezeichnen wir den Winkel zwischen den Flächen A und B mit γ. Man kann vermuten, dass die „freie" (d. h. an das Mittel C grenzende) Oberfläche des Tropfens in der Nähe der Grenzlinie in dem Sinne genügend „glatt" ist, dass an jeden ihrer Punkte eine Tangentialfläche gelegt werden kann. Dann kann man in der unmittelbaren Nähe der Grenzlinie einen kleinen Teil der Tropfenoberfläche, der sich dieser Grenzlinie anschliesst, durch eine Tangentialfläche ersetzen, die wir mit D bezeichnen werden. In diesem Falle erhalten wir einen dreikantigen körperlichen Winkel, der durch die Flächen A, B und D gebildet wird. Seine zweikantigen Winkel sind dementsprechend α, β und γ. Die gegenüberliegenden oder ebenen Winkel bezeichnen wir mit a, b und c. Letztere entsprechen den Seiten eines sphärischen Dreiecks und erstere seinen Winkeln.

Die sphärische Trigonometrie ergibt die Beziehung:

$$\sin^2 a = \frac{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma - 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}{\sin^2\beta\sin^2\gamma}.$$

Daraus folgt:

1. Gleichgewicht ist nur möglich bei

$$1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma-2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma \geqq 0. \qquad (1)$$

2. Wenn der linke Teil der Gleichung (1), den wir im weiteren durch $\varkappa$ bezeichnen werden, gegen Null geht, so streben die ebenen Winkel unseres Dreiecks bei gegebenem α und β und bei gegebenem Winkel γ zwischen den Flächen A und B auch gegen Null. Offenbar bedeutet dies das Zerfliessen des Tropfens entlang der Grenzlinie. Die Grösse $\varkappa$ charakterisiert das Bestreben des Tropfens, entlang der Grenzlinie zu zerfliessen, und kann deshalb in Analogie mit dem von HARKINS[2]) eingeführten Koeffizienten der Oberflächenverbreitung Koeffi-

[1]) Die Ableitung der Benetzungsbedingungen auf der Grenzlinie dreier Phasen stammt von Dr. L. E. GUREVITSCH. [2]) HARKINS, BROWN und DAVIES, J. Am. chem. Soc. **39**, 357. 1917.

zient der linearen Verbreitung genannt werden. Bei $\varkappa = 0$ findet kein Zerfliessen statt und der Tropfen bleibt auf der Grenzlinie im Gleichgewicht.

3. Da

$$\cos \alpha = \frac{\sigma_{AC} - \sigma_{AD}}{\sigma_{DC}}, \tag{2}$$

$$\cos \beta = \frac{\sigma_{BC} - \sigma_{BD}}{\sigma_{DC}}, \tag{3}$$

wo σ_{AC}, σ_{AD}, σ_{BC}, σ_{BD} und σ_{DC} Oberflächenspannungen längs der durch entsprechende Indices bezeichneten Grenzen sind, so ist

$$\varkappa = \left(\frac{\sigma_{AC} - \sigma_{AD}}{\sigma_{DC}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{BC} - \sigma_{BD}}{\sigma_{DC}}\right)^2 + 2\,\frac{(\sigma_{AC} - \sigma_{AD})(\sigma_{BC} - \sigma_{BD})}{\sigma_{DC}^2} \cos \gamma - \sin^2 \gamma. \tag{4}$$

4. Speziell haben wir in dem praktisch gewöhnlichsten Fall, wenn $\gamma = \frac{\pi}{2}$ ist,

$$\varkappa = \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta - 1. \tag{5}$$

5. In den Grenzfällen für $\gamma \to 0$ oder $\gamma \to \pi$ ist

$$\varkappa = (\cos \alpha \pm \cos \beta)^2 \tag{6}$$

und folglich immer positiv.

Aus den angeführten Gleichungen folgen einige Schlüsse, die man nicht voraussehen konnte:

1. Das Zerfliessen des Tropfens entlang der Grenzlinie kann nur dann stattfinden, wenn die Flüssigkeit die Oberflächen A und B benetzt und folglich die Winkel α und β existieren, die dem Gleichgewicht der Kapillarkräfte entsprechen, d. h. wenn

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{AC} - \sigma_{AD} &\leqq \sigma_{DC}, \\ \sigma_{BC} - \sigma_{BD} &\leqq \sigma_{DC}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

2. Wenn der Winkel γ zunimmt, so nimmt der Koeffizient $\varkappa$ bis zum Minimum

$$\varkappa_{\min} = \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta - \cos^2 \alpha \cos^2 \beta - 1$$

ab, welches

$$\cos \gamma = -\cos \alpha \cos \beta$$

entspricht und folglich im ersten oder zweiten Quadranten, je nach dem Vorzeichen von $\cos \alpha$ und $\cos \beta$ liegt. Ist dieses Minimum positiv, d. h. wenn

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta - \cos^2 \alpha \cos^2 \beta > 1, \tag{8}$$

so wird bei beliebigen Werten des Winkels γ Zerfliessen des Tropfens entlang der Linie stattfinden.

3. Wie bemerkt, ist für $\gamma = 0$ oder $\gamma = \pi$ die Grösse $\varkappa$ immer > 0. Folglich muss bei genügend kleinem spitzem — oder ungenügend grossem stumpfem — Winkel Zerfliessen entlang der Grenzlinie bei

beliebigem α und β stattfinden. Das Zerfliessen kommt für $\varkappa = 0$ oder

$$\cos\gamma = -\cos\alpha\cos\beta \pm \sqrt{\cos^2\alpha\cos^2\beta + 1 - \cos^2\alpha\cos^2\beta} \qquad (9)$$

zustande. Wenn

$$1 > \cos^2\alpha + \cos^2\beta - \cos^2\alpha\cos^2\beta,$$

d. h. [siehe Gleichung (8)], wenn überhaupt in einigen Änderungsbereichen des Winkels γ Gleichgewicht des Tropfens möglich ist, so wird, wie man sich leicht überzeugen kann, der Ausdruck (9) immer kleiner als Eins, und folglich sind im Zusammenhang mit dem oben erwähnten zwei Werte des Winkels γ möglich, bei denen Zerfliessen des Tropfens auftritt. Diese Werte hängen von α und β ab und werden entsprechend der Beziehung in verschiedenen Quadranten liegen.

Dieser letzte Schluss wurde qualitativ im Falle eines Tropfens gefärbten Anilins oder Benzols auf der Grenzlinie Glas | Wasser | Luft bestätigt. Die Glasplatte wurde unter verschiedener Neigung in Wasser eingesetzt und bei ganz bestimmten Winkeln das Auftreten einer gefärbten Linie von beiden Seiten der Platte her beobachtet, wobei auf der einen Seite der Winkel näher der Null lag, auf der anderen näher π. Bei vertikaler oder fast vertikaler Lage der Platte wurde kein Zerfliessen des Anilin- oder Benzoltropfens beobachtet und der Tropfen blieb im Gleichgewicht.

Die Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit entlang der Linie zerfliesst, wird durch zwei Momente bestimmt, den Koeffizienten $\varkappa$ und die Zähigkeit der Flüssigkeit. Als zerfliessende Flüssigkeiten benutzten wir bei unseren Versuchen Anilin, Benzol, Paraffinöl, Hexan, Isoamylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und andere. Wenn zwei ineinander lösliche Flüssigkeiten miteinander in Berührung kamen, z. B. Anilin und Wasser, so wurden für den Versuch nicht reines Wasser und reines Anilin gebraucht, sondern Wasser, das bei Zimmertemperatur an Anilin gesättigt war und Anilin, das bei denselben Bedingungen an Wasser gesättigt war. Als Oberflächen, deren Schnitt uns die Grenzlinie ergab, benutzten wir Glas, Quecksilber, Nickel- und Eisenplatten, Quarz, Ebonit, Paraffin usw. (siehe Fig. 1 und 2, S. 96).

Für praktische Anwendungen sind diejenigen Fälle von besonderem Interesse, bei denen der Faden nach dem Zerfliessen fest wird. Solche Versuche wurden ebenfalls von uns durchgeführt. Es wurde diese oder jene geschmolzene Substanz auf die Grenzlinie dreier Phasen aufgetragen; die Stoffe zerflossen und wurden sodann nach der

Abkühlung fest. Es gelang uns, durch Auftragen auf die Grenze: angewärmtes Quecksilber | Glas | Luft solche Stoffe wie Schwefel im Zustand feiner Fasern zu erhalten. Ferner trugen wir auf dieselbe Grenze Quecksilber | Glas | Luft die Lösungen dieser oder jener Celluloseäther (Äthylcellulose, Acetylcellulose, Nitrocellulose) in organischem Lösungsmittel (Äther, Aceton) auf und ermöglichten sein Zerfliessen und das Verdampfen des Lösungsmittels. Auf solche Art und Weise gelang es uns, recht feine Fasern aus Celluloseäthern zu erhalten. Es ist nicht schwer, bei diesen Fäden die Dicke eines Mikrons zu erreichen. Die Fäden erweisen sich als gleichmässig dick und lassen unter dem Mikroskop zylindrische Form erkennen. Diese Methode der Fadenherstellung bedeutet die Grundlage eines neuen Verfahrens zur Erzeugung einer künstlichen Faser, welche von einem von uns (D. Talmud) 1931 vorgeschlagen wurde.

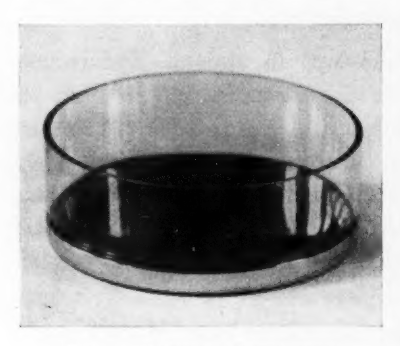


Fig. 1. Lineare Benetzung. Ein Wasserfaden auf der Grenze Quecksilber | Glas | Luft.

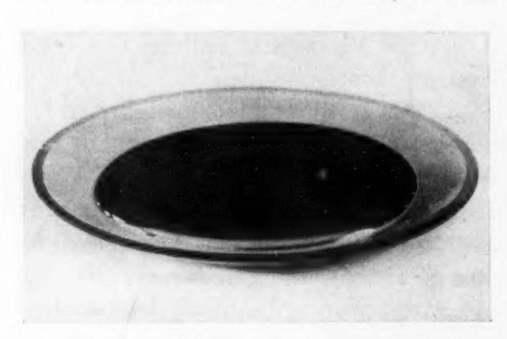


Fig. 2. Lineare Benetzung. Ein Anilinfaden auf der Grenze Quecksilber | Wasser | Luft.

Ausser dem rein wissenschaftlichen Interesse kann die lineare Benetzung unserer Meinung nach eine bedeutende Rolle in vielen physikalisch-chemischen Prozessen der Technik spielen, in erster Linie im Flotationsprozess. Bei letzterem begegnen wir einer ausserordentlich entwickelten Grenzlinie Luft | Wasser | Erzteilchen. Die lineare Benetzung entlang dieser Grenzlinie kann keine geringe Bedeutung für die Festigkeit der Flotationskruste haben. Die Möglichkeiten der Verwendung unserer Versuche über lineare Benetzung zur Flotation werden an anderem Orte eingehend dargestellt werden.

Prinzipiell kann man sich das Zerfliessen entlang einer Linie bis zu einem Faden von der Dicke einer Molekel vorstellen, wo der Ausdruck Benetzung schon unpassend wird und der Vorgang als Adsorption zu bezeichnen wäre. Die Erzeugung von monomolekularen Fäden

durch Zerfliessen ist aber mit enorm langen, nicht zu verwirklichenden Grenzlinien verbunden. Überschlagen wir einmal die Länge des monomolekularen Fadens, den ein Tropfen von 1 mm^3 ergeben würde. Nimmt man das spez. Gewicht der Flüssigkeit zu Eins und das Molekulargewicht zu 100 an, so erhält man $\frac{10^{-3} \cdot 1 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{100} = 6 \cdot 10^{18}$ Molekeln; setzt man den mittleren Durchmesser des Moleküls gleich 10 Å, so erhält man eine Linie von $6 \cdot 10^{18} \cdot 10 \cdot 10^{-8} = 6 \cdot 10^{11}$ cm $= 6 \cdot 10^{6}$ km Länge. Man kann sich also bei diesen Versuchen der linearen Benetzung dem monomolekularen Faden nicht einmal annähern.

2. Lineare Adsorption.

Die Schwierigkeit der Messung der linearen Adsorption besteht, wie oben erwähnt, in der Schaffung einer genügend langen linearen Grenzlinie. Diese Schwierigkeit ist derjenigen Tatsache analog, der man bei der Untersuchung gewöhnlicher Adsorption auf der Oberfläche eines Körpers begegnet. Um sie zu überwinden, folgten wir dem Wege, den man zur Erzielung einer beträchtlichen Adsorptionsfläche geht, dem Wege des Dispergierens einer der Phasen. In der Tat, wenn man als eine der Phasen die Kolloidmicellen wählt, so kann man ohne grosse Schwierigkeiten sehr grosse Flächen realisieren. Wenn man aber die Verteilung hat: Kolloidmicelle | Dispersionsmittel | Luft, so kann man auch lineare Grenzlinien von enormer Ausdehnung erhalten. Der Nachweis und die Messung der linearen Adsorption wurde von uns mittels zweier verschiedener Methoden durchgeführt, aber mit ein und derselben Apparatur, auf der sogenannten LANGMUIRschen Waage[1]).

Die von uns benutzte Versuchsanordnung ist der von ZOCHER und STIEBEL[2]) analog. Es wurden immer sowohl sehr reine oberflächenaktive Stoffe als auch Lösungsmittel benutzt (Kahlbaum zur Analyse). Als Lösungsmittel wurden Benzol, Pentan und Hexan gewählt. Vor der Verwendung wurde der Einfluss von Verunreinigungen des reinen Wassers auf das Zusammendrücken des Films geprüft. Der Versuch wurde erst dann ausgeführt, wenn nicht eher als bei der Annäherung des Stäbchens bis fast an die Barriere (auf 2 bis 5 mm Distanz) die ersten Andeutungen des Druckes wahrgenommen wurden. Auf dieselbe Weise wurden auch die reinen Lösungsmittel vor dem Versuch geprüft. Die Lösungen wurden mit Pipetten oder Mikrobüretten von 1 cm^3 Inhalt eingetragen. Die Empfindlichkeit der Waage betrug ungefähr 50 mg/Skalenteil, was einem Flächendruck von 0·5 Dyn/cm^2 entspricht. Die Ablesung des Waagenausschlags geschah mittels eines dünnen, zur Vermeidung der Parallaxe vor einem Spiegel befindlichen Glas-

---

1) LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **39**, 1869. 1917. 2) ZOCHER und STIEBEL, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 401. 1930.

zeigers. Die für die unten beschriebenen Versuche notwendigen Messungen der Oberflächenspannung der Lösungen wurden nach der Methode des Maximaldruckes von Blasen mit dem Apparat von KANTOR-REHBINDER[1]) durchgeführt. Mit Hilfe eines geneigten Manometers konnte eine grosse Messgenauigkeit erreicht werden.

Das Prinzip der ersten Methode zum Nachweis und zur Messung linearer Adsorption bestand in folgendem. In die Wanne der LANGMUIRschen Waage wurde die eine oder andere Lösung des oberflächenaktiven Kolloids in Wasser eingegossen. Auf der Oberfläche Wasser | Luft entstand gemäss dem Satz von GIBBS eine Adsorptionsschicht. Infolge der Löslichkeit der Micellen rief aber dieser Film keinen Druck auf die Barriere beim Zusammendrücken hervor. Ferner wurde auf das Lösungsmittel mittels der üblichen Methode die Adsorptionsschicht dieser oder jener unlöslichen oberflächenaktiven Substanz aufgetragen. Diese Schicht wurde zusammengedrückt und ihre Isotherme ($\pi-\sigma$), der Oberflächendruck als Funktion der Fläche, die mit einer Molekülschicht besetzt ist, aufgenommen. Dies alles wurde bei verschiedenen Kolloidkonzentrationen der Lösung ausgeführt. Der erhaltenen Kurve wurde die Kurve ($\pi-\sigma$) desselben oberflächenaktiven Stoffes auf reinem Wasser gegenübergestellt. Dabei wurde der folgende Effekt nachgewiesen. Die Grenzfläche pro Molekül eines oberflächenaktiven Stoffes auf der Lösung ergab sich grösser als im Falle des reinen Wassers. Die ganze Kurve $\pi-\sigma$ wurde derart nach rechts verschoben, als ob der Druck nicht nur von unlöslichen Molekeln hervorgerufen würde, sondern auch von Micellen der gelösten Substanz, die in der GIBBSschen Schicht adsorbiert wurden. Wie aus den Kurven zu ersehen ist, stimmt eine derartige Deutung der Ergebnisse mit allen Erwartungen überein und ergibt bei der Umrechnung richtige Mizelldimensionen. Bei der Anwesenheit eines unlöslichen Films auf der Oberfläche bilden die Mizellen der GIBBSschen Schicht, die unlöslich waren, ein zweidimensionales Kolloid ihrer Art — ein ebenes Sol. Diese Tatsache kann nicht anders verstanden werden, als das Resultat einer Moleküladsorption aus einer monomolekularen Schicht auf den Mizellen der GIBBSschen Schicht. Da aber die Kolloidteilchen von der Flüssigkeitsoberfläche durch die Grenzlinie dreier Phasen abgeteilt werden, so haben wir es hier mit einem typischen Fall einer linearen Adsorption zu tun.

Hier müssen wir uns bei einer recht ernsten experimentellen Schwierigkeit aufhalten, auf die wir im Laufe der Arbeit stiessen — nämlich der Oberflächen-

---

[1]) P. A. REHBINDER, Z. exper. Biol. u. Med. (russ.) 14, 939. 1927.

festigkeit der Lösung. Beim Prüfen einer Reihe von lyophilen Solen, z. B. Saponinlösungen, Gelatine, Casein, Agar-Agar sowie verschiedener Farbstoffe (Nachtblau, Kongorot) stiessen wir auf die Tatsache, dass die oberflächliche Schicht dieser Lösungen sich wie eine feste Platte verhielt. Die Waage folgte einfach der Richtung des zusammendrückenden Stäbchens, d. h. die Barriere verschob sich in derselben Richtung, in der wir das Stäbchen verschoben. Die Oberflächenschicht ergab sich als fest nicht nur im Falle des Zusammendrückens, sondern auch im Falle der Ausdehnung. Nach diesem Merkmal konnte man die Festigkeit von der Anwesenheit eines echten Flächendruckes unterscheiden. Die Belastung, die zur Überwindung der Festigkeit notwendig war, ergab sich als sehr gross und wurde öfters in Gramm gemessen. In solchem Falle war die Arbeit mit der Waage unmöglich. Die Erscheinung der Oberflächenfestigkeit von Adsorptionsschichten wurde von uns mehrere Male beobachtet und von einem der Verfasser dieser Arbeit zusammen mit S. Suchowolskaja und N. Lubman[1]) bearbeitet; für den Spezialfall der gesättigten Adsorptionsschicht eines unlöslichen Stoffes wurde diese Festigkeit mittels der zuverlässigen Methode von Mouquin und Rideal[2]) gemessen. Bei diesem einfachen Versuch ist die Oberflächenfestigkeit sehr leicht zu beobachten und kann wahrscheinlich quantitativ gemessen werden. Ähnliche Versuche werden bei uns vorgenommen. Es ist interessant zu bemerken, dass wir auf der Langmuirschen Waage das Altern der Oberflächenschicht lyophiler Kolloide, eine kontinuierliche Zunahme der Festigkeit beobachteten, was schon früher bekannt war. Die Erscheinung der Oberflächenfestigkeit, d. h. das Vorhandensein eines bestimmten Endmoduls der Verschiebung auf der Oberfläche einer Flüssigkeit beschränkte die Zahl der für unsere Zwecke notwendigen Kolloidsysteme. Der Effekt der Oberflächenfestigkeit liess sich nur durch Wahl entsprechend verdünnter Lösungen beseitigen. Wir arbeiteten stets bei solchen Konzentrationen, dass der Festigkeitseffekt die Fehlergrenzen nicht überstieg.

Von allen von uns verwendeten Systemen war Tannin (Kahlbaum) am brauchbarsten. Man konnte mit diesem bis zu Konzentrationen von 1·5% gehen. Gleichzeitig musste man die Gelatine oder Agar-Agar bis auf einige Hundertstel Prozent verdünnen. Unsere Versuche in dieser Richtung werden fortgesetzt. Hier führen wir die Daten für Tannin und Agar-Agar an. Als Stoffe für einen unlöslichen Film wählten wir die Myristinsäure ($C_{14}H_{22}O_2$), Cetylalkohol ($C_{16}H_{34}O$) und Paraffin ($C_{30}H_{62}$), welches wir durch Elektrolyse nach Petersen[3]) erhielten. Dieses Paraffin war von Spuren oberflächenaktiver Stoffe ganz frei. (Dies wurde dadurch nachgewiesen, dass die Kriställchen der Substanz, die auf die Oberfläche des Wassers in der Wanne aufgetragen wurden, keinen Flächendruck ergaben, während oberflächenaktive Stoffe, gemäss den Versuchen von Lions und Rideal[4]) bei

[1]) D. Talmud, S. Suchowolskaja und N. Lubman, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 401. 1930. [2]) Mouquin und Rideal, Pr. Roy. Soc. (A) **114**, 690. 1927. [3]) Petersen, Z. Elektrochem. **12**, 143. 1912. [4]) Lions u. Rideal, Pr. Roy. Soc. (A) **124**, 322. 1929.

momentanem Verdampfen in der Grenzfläche auf dieser einen Film bilden.) Fig. 3 veranschaulicht eine Kurvenschar für Cetylalkohol auf Tannin. Die Kurven der Fig. 4 veranschaulichen die Druckisothermen

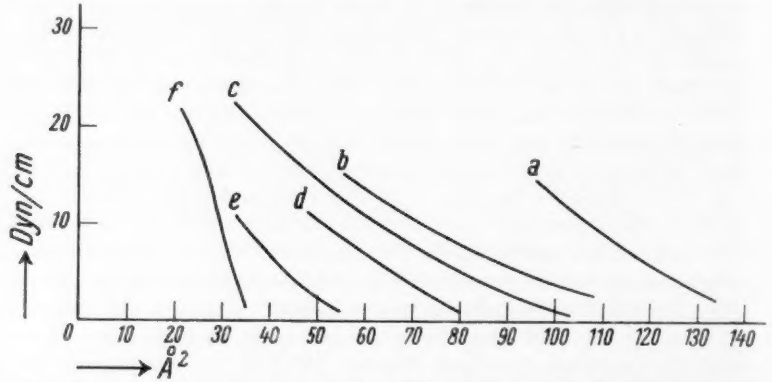


Fig. 3. Cetylalkohol auf wässerigen Tanninlösungen. a) 1·5% Tannin; b) 0·5%; c) 0·25%; d) 0·12%; e) 0·08%; f) Cetylalkohol auf Wasser.

von Cetylalkohol auf sehr verdünnter Agar-Agarlösung. Die verschiedenen Kurven jeder Schar entsprechen verschiedenen Konzentrationen von Tannin und Agar-Agar in der Lösung. Ausserdem zeigt Fig. 4 das Verhalten des Cetylalkohols auf reinem Wasser; die Übereinstimmung mit der ADAMschen Kurve[1]) ist sehr gut.

Fig. 4. Cetylalkohol auf Agar-Agar-Lösungen. a) 0·07 % Agar-Agar; b) 0·04 %; c) Cetylalkohol auf Wasser.

Bei Tannin liegen alle Kurven mehr rechts. Mit steigender Tanninkonzentration ist eine klare Tendenz zur gegenseitigen Annäherung der Kurven ersichtlich. Dies entspricht der Tatsache, dass sich in diesem Konzentrationsgebiet der Anstieg der Adsorption mit der Konzentration verlangsamt und einem Sättigungswert nähert. Fig. 5 stellt

[1]) ADAM, Pr. Roy. Soc. (A) **101**, **452**. **1922**.

die Abhängigkeit der Oberflächenspannung der Tanninlösungen von der Volumenkonzentration des Kolloids dar. Aus diesen Kurven kann man mit Hilfe der GIBBSschen Gleichung

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{\partial \sigma}{\partial c},$$

wo σ die Oberflächenspannung der Lösung ist, leicht die Menge des adsorbierten Stoffes, die Oberflächenkonzentration Γ als Funktion der Volumenkonzentration c berechnen. Fig. 6 zeigt die umgerechnete Kurve. Γ wird in Mol/cm² und c in Prozenten ausgedrückt. Diese Kurve wird gewöhnlich Adsorptionsisotherme genannt, und entspricht der des Paraffins auf reinem Wasser. Paraffin, das nach ADAMschen Angaben nicht polar ist, ergibt keinen monomolekularen Film. Bei genügend starkem Zusammendrücken ergab es bei uns doch einen Druck. Seine Kurve verläuft der Koordinatenachse sehr nahe, offenbar schon im Gebiet nicht monomolekularer Schichten. Die Grenzfläche, bis zu der es sich zusammendrücken liess, vergrösserte dabei stetig ihren Druck. Ihre Dicke betrug 8 bis 9 Å, was einem Moleküldurchmesser von der Grössenordnung 3 Å entsprechen könnte. Wie aus röntgenographischen Daten (MÜLLERS[1]) Versuche usw.) bekannt ist,

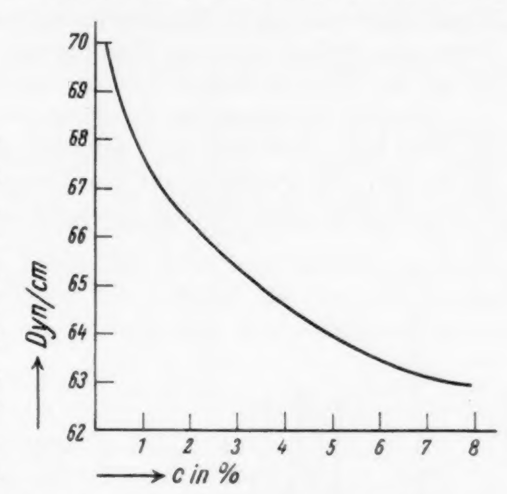


Fig. 5. $\sigma - c$-Kurve für Tannin ($t = 20°$ C).

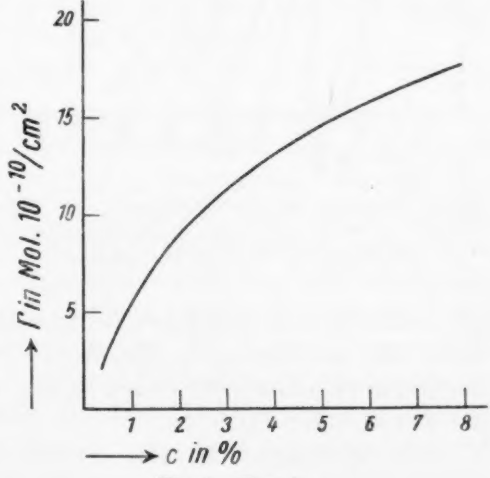


Fig. 6. Tannin.

[1]) MÜLLER, Pr. Roy. Soc. (A) **127**, 417. 1930.

beträgt der gegenseitige Abstand der Paraffinketten im Kristall — d. h. bei einer dichteren Packung — ungefähr 5 Å. Man kann den Paraffinfilm also nicht für monomolekular halten. Bei sehr starkem Zusammendrücken wird der Film für das Auge sichtbar, anscheinend infolge des Niederschlagens von Zimmerluftstaub.

Was das Verhalten des Paraffins auf Tannin anbetrifft, so ist es in allem dem Verhalten des Cetylalkohols analog. Offenbar ist die Adsorption des Paraffins auf der Grenzlinie genügend gut. Trotz seiner Oberflächeninaktivität erscheint es auf der gegebenen Linie dreier Phasen linear-aktiv (Fig. 7).

Fig. 7. Paraffin auf Tanninlösungen. a) 1·5 % Tannin; b) 0·4 %; c) 0·25 %; d) 0·1 %; e) 0·05 %; f) 0·025 %; g) Paraffin auf Wasser.

Ausser dem Interesse, welches diese Daten als erste Beweise der Existenz von monomolekularer Adsorption bieten, gestatten sie noch mittels einer einfachen Berechnung die Masse und Dimensionen kolloider Micellen von Tannin und Agar-Agar anzugeben. In der Tat, wenn man annähme, dass die ganze GIBBSsche Schicht infolge der linearen Adsorption unlöslich wird (alle Micellen befinden sich doch im Sinne der Adsorption unter gleichen Bedingungen), könnte man ohne grosse Mühe aus den Kurven die Fläche bestimmen, die von unlöslich gewordenem Tannin auf der Wanne besetzt wird. Wir wollen dies z. B. für die Kurve *b* der Fig. 3 tun.

Die Grenzfläche, die von Cetylalkohol beim Zusammendrücken besetzt wird, beträgt auf dieser Kurve 56 Å^2. Die tatsächliche Fläche des Cetylalkohols beträgt 21 Å^2. 35 Å^2 entfallen also auf Tannin. Diese Fläche wurde für ein Molekül des Cetylalkohols berechnet. Folglich, um zu wissen, welche Fläche pro 1 cm^2 der Wanne von Tannin bedeckt ist, muss man die erhaltenen Zahlen mit der Anzahl der Moleküle Cetylalkohol pro 1 cm^2 der Wanne multiplizieren oder auf die Fläche

verteilen, welche von einer Molekel des Cetylalkohols eingenommen wird. Diese Fläche, die also von Tannin pro 1 cm^2 eingenommen wird, kann sehr einfach zu $\frac{35}{56} = 0{\cdot}603\ cm^2$ berechnet werden. Auf dieselbe Weise kann man auch die Flächen für alle anderen Kurven der Schar finden.

Aus den Grössen S, Γ und dem spez. Gewicht δ des Tannins ist es nicht schwer, dessen Micellargewicht und die Dimensionen seiner Micellen zu berechnen. In der Tat, wenn wir den Micellendurchmesser mit d bezeichnen (der Einfachheit halber betrachten wir die Micellen als Kügelchen), mit n ihre Anzahl pro 1 cm^2 der Wannenoberfläche, mit M das gesuchte Micellargewicht, können wir drei Gleichungen für S, Γ und δ hinschreiben, aus denen die uns interessierenden Grössen bestimmt werden:

$$1.\quad S = \frac{\pi d^2}{4} n;$$

$$2.\quad \Gamma = \frac{\pi d^3}{6} \delta n \frac{1}{M};$$

$$3.\quad \delta = \frac{6\,M}{\pi d^3 \cdot 6 \cdot 10^{23}}.$$

Indem wir die Kurvendaten der Fig. 3 benutzen, finden wir aus diesen Gleichungen für die Micellen des Tannins:

$$d = 9{\cdot}5\ \text{Å};\quad M = \sim 500.$$

Die zweite Untersuchungsmethode der linearen Adsorption besteht in folgendem: Durch die Untersuchungen von Gorter und Grendell[1]), Katz und Samwel[2]) u. a. wurde gezeigt, dass die oberflächenaktiven unlöslichen hochpolymeren Albumine, Polysaccharide, Kautschuk und andere auf der Wasseroberfläche einen monomizellaren Film zu ergeben fähig sind — ein eigenartiges zweidimensionales Kolloidsystem. Solch eine flächenhafte Kolloidlösung kann als sehr gutes lineares Adsorbens dienen. Die Beobachtungsmethode bestand darin, dass auf der Oberfläche der Wanne ein sehr verdünnter Kolloidfilm aufgetragen wurde. Die Konzentration wurde so klein gewählt, dass der Druck dieses Films von unserer Waage nicht registriert werden konnte. Ferner wurde auf die Oberfläche eine unlösliche oberflächenaktive Substanz (Myristinsäure, Cetylalkohol) aufgetragen. Ihr Druck ergab sich kleiner als der Druck des Films des oberflächenaktiven Stoffes bei derselben Konzentration auf reinem Wasser. Der

---

1) Gorter und Grendell, Akad. Amsterdam Versl. **32**, 770. 1929. 2) Katz und Samwel, Lieb. Ann. **472**, 241. 1929.

Abfall des Flächendruckes wird durch lineare Adsorption erklärt. I diesem Falle entspricht die Versuchsanordnung genau derjenigen welche bei der Messung des Druckabfalls bei der Adsorption von Dämpfen auf Oberflächen von aktiver Kohle oder Silicagel üblich ist. Das Gas wird in das Gefäss mit dem Adsorbens eingelassen und der Druckabfall registriert, woraus ohne Mühe die Anzahl der adsorbierten Moleküle berechnet werden kann. Unser Versuch stellt die Übertragung dieses Verfahrens auf ein System in einer niedereren Dimension dar.

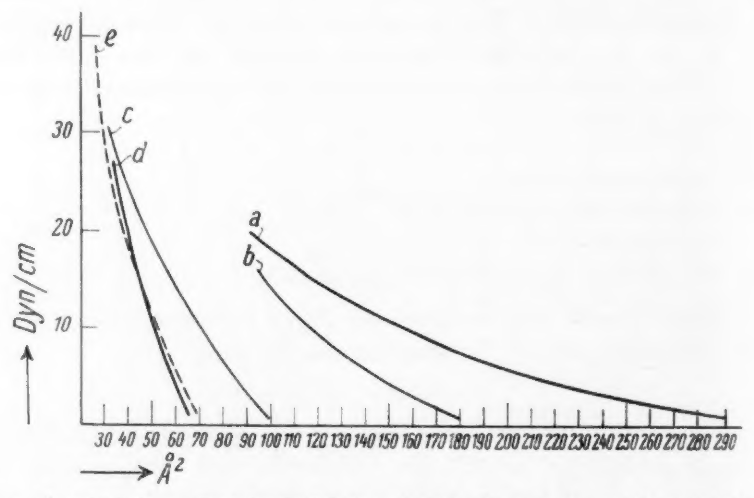


Fig. 8. Äthylcellulose. Zahl der Moleküle: a) $0{\cdot}31 \cdot 10^{16}$; b) $0{\cdot}5 \cdot 10^{16}$; c) $0{\cdot}8 \cdot 10^{16}$; d) $1 \cdot 10^{16}$ und e) $1{\cdot}2 \cdot 10^{16}$.

Als oberflächenaktive Kolloide wurden die Äther der Cellulose gewählt. Wir führen hier die Daten für Cetylalkohol und Myristinsäure auf Diäthylcellulose an. Die Filme wurden aus der Lösung der Äthylcellulose in Benzol aufgetragen, die Anzahl der Celluloseäthermoleküle wurde viermal kleiner genommen als die Anzahl der Moleküle des Cetylalkohols. Die Berechnung der Kurven wurde ausschliesslich auf die Menge des Cetylalkohols bezogen. Weder die von Cellulose besetzte Fläche noch ihr Druck wurden berücksichtigt. Im Gebiet des verdünnten Films ist dies offenbar ganz zulässig. Fig. 8 veranschaulicht die Kurven der Äthylcellulose auf Wasser. Die Kurve *d* fällt ausgezeichnet mit der entsprechenden Kurve bei Katz und Samwel zusammen. Bei unseren Versuchen ergeben sich aber im Vergleich

mit den Daten von KATZ und SAMWEL neue Resultate. Die verschiedenen Kurven der Fig. 8 weisen ein und denselben Flächendruck bei verschiedenen Oberflächenkonzentrationen auf, was darauf hinweist, dass die Struktur des monomicellaren Films von der Konzentration derjenigen Lösung abhängt, durch deren Verdampfung er erhalten wird. Die verdünnteren Lösungen ergeben anscheinend mehr disperse Filme. Das besagt, dass in sehr verdünnten Lösungen Depolymerisationsprozesse stattfinden.

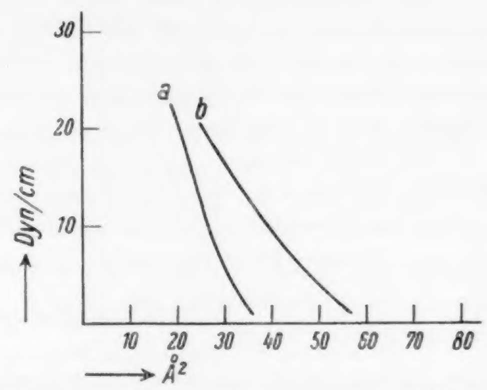


Fig. 9. Cetylalkohol: a) auf Wasser, b) auf Äthylcellulose. Das Verhältnis der Zahl der Cetylalkoholmoleküle zu der Zahl der Äthylcellulosemoleküle auf 1 cm² ist 8 : 1.

In den Fig. 9 und 10 sind die Kurven der Abnahme des Flächendruckes bei der Adsorption von Myristinsäure und Cetylalkohol auf der Grenze Äthylcellulose | Wasser | Luft dargestellt. Die Kurve *a* zeigt die Abhängigkeit π von Γ für reine Säure und Alkohol. Wie aus der Figur zu ersehen ist, ist der Druckabfall bedeutend, insbesondere für Myristinsäure. Bei letzterer nähert sich beim Zusammendrücken des Films die untere Kurve der Kurve *a* und schneidet sie. Diese Erscheinung ist ganz verständlich, weil bei genügendem Zusammendrücken die Äthylcellulose selbst den Druck ergeben muss und letzten Endes bei starkem Zusammendrücken der gesamte Flächendruck der Summe der Drucke

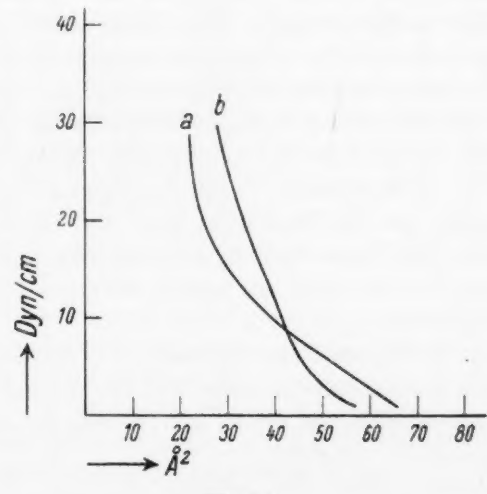


Fig. 10.
Myristinsäure a) auf Wasser, b) auf Äthylcellulose.

der oberflächenaktiven Substanzen und des ebenen Kolloids gleich sein muss.

Die Aufklärung der Ursachen der linearen Aktivität auf einer gegebenen Grenzlinie erscheint uns als eine recht wesentliche Tatsache. Schon am Beispiel des Alkohols und der Säure sehen wir, wie die Verschiedenheiten der Molekülstruktur unterschiedliche Adsorptionseigenschaften auf der Grenzlinie Äthylcellulose | Wasser | Luft ergeben.

Die Grundaufgabe unserer weiteren Arbeit besteht in der Aufklärung der Tatsache, wie diese lineare Aktivität mit der physikalisch-chemischen Struktur sowohl der adsorbierten Moleküle selbst als auch der drei Phasen, deren Grenzlinie als Adsorbens dient, verknüpft ist.

Zusammenfassung.

1. Es werden Erscheinungen linearer Benetzung beschrieben, die auf der Grenzlinie dreier Phasen auftreten; die Bedingungen der linearen Benetzung werden abgeleitet.

2. Es wurde ein Verfahren zur quantitativen Messung der linearen Adsorption gefunden, das darin besteht, dass die linearaktive Substanz, die auf die Oberfläche einer lyophilen Kolloidlösung oder auf den nichtgesättigten Film eines unlöslichen lyophilen Kolloids aufgetragen wurde, einen monomolekularen Adsorptionsfaden auf der Grenzlinie Micelle | Wasser | Luft bildet; die Mizellen werden dadurch unlöslich und es kann der Flächendruck gemessen werden, den sie auf die Barriere der Langmuirschen Waage ausüben.

3. Es wird die lineare Adsorption des Cetylalkohols und des Paraffins auf der Oberfläche von Tanninlösungen, des Cetylalkohols auf der Oberfläche von Agar-Agarlösungen sowie der Myristinsäure und des Cetylalkohols auf nichtgesättigten Filmen aus Äthylcellulose gemessen.

4. Es wird eine Methode zur Bestimmung der mittleren Grösse des Micellendurchmessers und des micellaren Gewichts lyophiler Kolloide mittels der Daten der linearen Adsorption beschrieben.

Leningrad, Institut für chemische Physik. Laboratorium für Oberflächenerscheinungen.

Eine elektrochemische Untersuchung von Cadmium—Silber-Legierungen.

Von

Arne Ölander.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Kopenhagen.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 11. 32.)

Das Elektrodenpotential von Cadmium—Silber-Legierungen wurde bei hohen Temperaturen gemessen. Hieraus wurde das Zustandsdiagramm erhalten und Schlüsse über die Ordnung der Atomverteilung der verschiedenen Phasen gezogen.

Damit ein Elektrodenpotential von theoretischem Interesse sei, muss man wissen, was es bedeutet. Die Oberflächenschicht bestimmt das Potential; ohne Kenntnis vom Zustand der ersteren sind die Potentiale von geringem Wert. Vielmals sind Potentiale von Legierungselektroden in wässerigen Elektrolyten gemessen; mit Ausnahme von Amalgamen sind solche Messungen wegen der schwer zu vermeidenden Polarisation ziemlich zweifelhaft. Um eine wohldefinierte Oberflächenschicht zu erhalten, muss man bei höherer Temperatur arbeiten, wo eine erhebliche Diffusion innerhalb des Kristallgitters stattfindet. Noch könnte bedenklich erscheinen, eine Legierung zu messen, deren eine Komponente so flüchtig ist wie Cadmium bei den hier verwendeten Temperaturen, doch hat sich schon früher gezeigt[1]), dass diese Gefahr weniger in Betracht kommt wegen der beträchtlichen Diffusion im Metall.

Die Legierungen wurden aus Feinsilber und chemisch reinem Cadmium in zugeschmolzenen evakuierten Quarzröhren unter Schütteln zusammengeschmolzen. Die Reguli — etwa 3 g — wurden nochmals im Wasserstoff geschmolzen und mit diesem Gas in Quarzröhren von 1 mm Kaliber hineingepresst. Nach Erkalten wurde der Quarz mit dem Hammer zerschlagen. Bei den sehr spröden γ-Legierungen musste dies äusserst vorsichtig geschehen.

Die so erhaltenen Stäbchen wurden als Elektroden gegen eine Normalelektrode aus flüssigem Cadmium gemessen, wobei als Elektrolyt das eutektische Gemisch von Lithium- und Rubidiumchlorid,

[1]) Bei Cadmium—Gold, siehe Arne Ölander, J. Am. chem. Soc. **54**, 3819. **1932.**

mit etwas Cadmiumchlorid versetzt, verwendet wurde. Die Temperatur betrug 330° bis 555° C.

Die experimentelle Anordnung war dieselbe wie in einer früheren Untersuchung über Cadmium—Gold-Legierungen (loc. cit.). Das Element wurde in einem Ofen angebracht, der aus einem 20 kg schweren gusseisernen Zylinder bestand, der elektrisch geheizt wurde und wärmeisoliert war. In einer axialen Bohrung von 15 cm Tiefe und 26 mm Durchmesser war die Temperatur sehr gleichmässig und konstant. In dieser Bohrung befand sich ein 40 cm langes Reagensglas aus Pyrex von 25 mm Durchmesser, das also etwa 25 cm herausragte. Darin wurde das Element gebaut, wie früher beschrieben worden ist (loc. cit.) und wie aus Fig. 1 hervorgeht. In jedem Versuch wurden immer vier Legierungselektroden in die Zelle angebracht und gegen die gemeinsame Cadmiumelektrode gemessen. Ein sehr langsamer Wasserstoffstrom lieferte eine indifferente Atmosphäre.

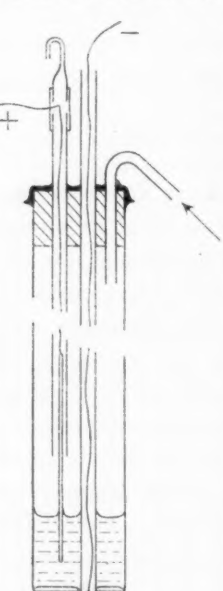


Fig. 1. Bau des Elements. Der Kork ist mit Siegellack gedichtet. Im rechten Rohr ist ein Wolframdraht eingeschmolzen, der das flüssige Cadmium unten mit dem silbernen Ableitungsdraht im Rohr verbindet. Links hängt in einem anderen Silberdraht eine Legierungselektrode, die in den Elektrolyt taucht. Oben ist ein „Schwanenhals" mit Gummischlauch aufgesetzt, um das Eindringen von Luft zu erschweren. Der Silberdraht geht durch das Gummi. Vier solche Elektroden wurden immer in dieser Weise hineingesetzt. Rechts kommt der Wasserstoff hinein.

Die Legierungselektroden waren 5 bis 10 cm lang und tauchten etwa 7 mm in den Elektrolyt hinein. Nach beendetem Hauptversuch nahm man den Kork mit den Elektroden heraus und entfernte den Elektrolyt sowie flüssiges Cadmium. Die eingetauchten Elektrodenspitzen wurden abgebrochen und später analysiert. Nun wurden die Elektroden unten zusammengelötet und wieder ins Reagensglas wie vorher angebracht. Das jetzt gemessene Thermopotential ist als Korrektion vom Ergebnis des Hauptversuchs zu subtrahieren. Nur wenn sehr lange Elektroden verwendet wurden, überstieg diese Korrektion 0·1 mV.

Die Potentiale wurden mit einem Potentiometer gemessen. Als Nullinstrument wurde ein Compton-Elektrometer verwendet; die Mes-

sung geschah auf 0·1 mV. Die Thermokorrektionen wurden aber mit einem Galvanometer genauer gemessen; dieses diente auch zur Temperaturmessung. Letztere geschah mit einem Cromel-Alumel-Thermoelement, das neben den Elektrodenenden ausserhalb des Reagensrohres angebracht war. Die Temperaturangaben dürften auf $\pm 1°$ richtig sein; das Element wurde oft am Schmelzpunkt des Zinks (419·5°) geprüft.

Die abgebrochenen Stückchen der Elektroden wurden gewaschen, gewogen (50 bis 100 mg), in Salpetersäure gelöst und nach Volhard titriert. In einigen Fällen, wo einphasige Elektroden sehr hoch erhitzt waren, wurde noch eine Probe analysiert, um die Zusammensetzung vor dem Versuch zu bestimmen. Die Zusammensetzung ist als Atompromille Cadmium angegeben.

Im allgemeinen waren die ersten Potentialablesungen zu verwerfen; nur nachdem die Elektrode sich homogenisiert hatte, war das Potential reproduzierbar. Bei den cadmiumreicheren ε-Legierungen waren hierzu 1 bis 2 Stunden nötig; bei den α-Legierungen 12 Stunden oder mehr. Die mittlere Abweichung der Beobachtungen von den linearen Funktionen, die unten angegeben sind, betrug im allgemeinen 0·1 bis 0·3 mV, bei den α-Legierungen jedoch mehr. Es kam vor, dass einzelne Elektroden — oder sogar alle vier Elektroden eines Versuchs — die Temperaturänderung durchaus unregelmässig beantworteten oder bei wiederkehrender Temperatur sehr schlechte Reproduzierbarkeit ergaben — 0·7 mV Abweichung oder mehr. Solche Elektroden wurden verworfen. Beim Überschreiten eines Umwandlungspunktes trat zuweilen erhebliche Überhitzung oder Unterkühlung auf, im Gegensatz zum Cadmium—Gold-System, wo dies viel weniger vorkam. Diese Erscheinungen und sonstige Unregelmässigkeiten wurden dadurch beurteilt, dass die Potentiale gegen die Temperatur graphisch aufgetragen wurden.

Hatte sich die Zusammensetzung während des Versuchs geändert (niemals mehr als wenige Promille), so wurden die Potentiale während des Beginns des Versuchs der Zusammensetzung vor dem Versuch zugeschrieben und die Potentiale am Ende desselben der Zusammensetzung nach dem Versuch.

Als Beispiel eines Versuchs ohne besondere Komplikationen sei Versuch 15 vollständig wiedergegeben. Die Zeit ist in Stunden vom Aufbau des Elements angegeben.

Versuch 15.

Zeit	Temp. in Grad	581	533	523	504
1·0	422	41·8	43·1	44·5	46·5
2·4	424	41·8	43·0	45·6	48·5
3·0	406	42·8	44·5	46·7	49·4
3·6	395	43·8	45·2	46·8	49·9
4·2	378	44·5	45·8	47·3	50·8
4·8	364	45·5	47·0	47·7	51·4
5·3	350	46·5	47·1	48·1	52·0
5·9	337	47·5	47·5	49·0	52·9
6·3	344	47·0	47·2	48·8	52·4
6·6	356	46·0	46·6	48·3	51·7
7·0	372	45·2	45·9	47·7	51·2
8·3	376	44·8	45·8	47·7	50·8
8·6	390	43·8	45·2	47·0	50·2
9·0	405	42·7	44·4	46·3	49·3
9·4	420	41·8	43·9	45·7	48·7
9·8	432	40·9	43·5	45·3	48·2
10·3	445	40·2	43·1	45·0	47·2
10·6	451	39·9	42·8	44·8	45·8
10·9	458	39·7	42·6	44·5	44·5
11·3	463	39·2	42·3	43·6	43·6
11·6	468	39·0	42·0	43·0	43·0
11·8	474	38·8	41·9	42·1	42·1
12·2	484	38·1	40·7	40·5	41·3
12·5	496	37·6	39·5	39·5	41·2
12·9	504	36·3	38·7	39·0	41·0
13·3	517	36·1	38·1	38·1	40·8
13·6	528	35·5	37·1	37·3	40·6
13·8	536	35·0	36·3	36·3	40·4
14·2	523	35·5	37·5	37·3	40·6
14·8	507	36·8	38·8	38·8	40·7
15·1	494	37·5	39·7	39·7	40·9
15·5	483	38·4	40·8	40·6	41·2
	Thermokraft in Mikrovolt:				
	367	— 53	— 61	— 82	— 135
	406	63	73	99	168
	437	71	79	104	181
	470	73	77	99	159
	501	81	69	75	150
	522	83	73	83	155

Die korrigierten Potentiale sind:

Für 581:	Phase δ	37·2 — 0·058 $(t-500)$	von 445 bis 536°
	„ γ	43·2 — 0·069 $(t-400)$	„ 337 „ 432°
„ 533:	„ $\beta+\delta$	39·4 — 0·080 $(t-500)$	„ 483 „ 536°
	„ β'	44·9 — 0·041 $(t-400)$	„ 337 „ 474°
„ 523:	„ $\beta+\delta$	39·3 — 0·079 $(t-500)$	„ 483 „ 536°
	„ $\beta+\beta'$	38·2 — 0·152 $(t-500)$	„ 458 „ 484°
	„ β'	46·7 — 0·039 $(t-400)$	„ 337 „ 458°
„ 504:	„ β	41·1 — 0·015 $(t-500)$	„ 483 „ 536°
	„ $\beta+\beta'$	38·1 — 0·158 $(t-500)$	„ 451 „ 474°
	„ β'	49·8 — 0·049 $(t-400)$	„ 337 „ 432°

Als Beispiel von Hysterese beim Überschreiten von Umwandlungspunkten sei Elektrode 535, Versuch 10, gegeben:

Versuch 10, Elektrode 535.

Zeit	Temp. in Grad	535	Zeit	Temp. in Grad	535
0·3	405	43·4	9·3	376	45·6
0·8	421	42·5	9·6	387	44·9
1·3	443	41·9	9·9	399	44·3
1·7	465	41·5	10·2	407	43·9
2·0	451	42·4	10·5	417	43·5
2·9	449	42·5	10·8	429	43·0
3·3	436	42·9	11·2	440	42·6
3·8	422	43·2	11·6	451	42·6
4·2	410	43·3	11·9	462	42·3
4·5	399	44·2	12·3	471	42·1
4·9	388	44·6	12·6	480	41·3
5·3	376	45·1	12·8	491	40·1
5·8	364	45·6	13·3	499	39·4
6·2	351	46·6	13·6	510	38·6
6·6	341	47·4	Thermokraft in Mikrovolt:		
6·9	331	48·1			
7·3	337	47·9			
7·6	348	47·3		350	— 42
8·0	362	46·4		379	51
8·9	364	46·5		407	57
				435	65
				467	70
				497	51

Nach anfänglichen Unregelmässigkeiten (2 Stunden) nimmt die Elektrode das Potential von $\beta'+\delta$ an und bei sinkender Temperatur behält sie dieses bis 410°, anstatt sich schon bei 436° in $\beta'+\gamma$ umzuwandeln. Dann scheint die Elektrode ins Einphasengebiet β' geraten zu sein und bleibt metastabil dort bis 364°. Nun wird die Elektrode stabiles $\beta'+\gamma$, um, nachdem die Temperatur von 331° bis 399° erhöht worden ist, wieder ins β' zu kommen. Diese Modifikation scheint hier stabil zu sein. Bei 440° bekommen wir wieder $\beta'+\delta$ und bei 480° $\beta+\delta$ ohne Überschreitung. Natürlich dürfen solche Versuche nur mit Vorsicht verwendet werden, und nicht ohne mit einwandfreien Versuchen verglichen zu sein. In Versuch 13, Elektroden 637 und 635, wandelte sich $\gamma+\varepsilon$ in ε um und wurde dann sogar bis 555° erhitzt, obwohl schon bei 470° $\delta+\varepsilon$ der stabile Zustand ist. In demselben Versuch wurde auch eine γ-Legierung von Zusammensetzung 614 in $\gamma+\varepsilon$ umgewandelt und hatte diesen Zustand noch bei 542°, obwohl hier δ stabil ist (die Endzusammensetzung war 607). In Versuch 14 hingegen fingen die Elektroden 589, 591 und 593 bei 494° als überhitztes γ an, nach Erkalten bis 391° und neuem Erhitzen wandelten sie sich aber rechtzeitig in δ um, welcher Zustand bis 545° verfolgt wurde. Die Endzusammensetzungen waren 585, 587 und 588. Während der ersten 4 Stunden waren also die Elektroden überhitzt.

Potential des Elements $Cd_{\text{flüssig}}$ | $(Li, Rb, Cd)Cl$ | $(Ag, Cd)_{\text{fest}}$.

Versuch	Atomprom. Cadmium	E_{400} mV	$dE:dt$ $\frac{\mu V}{Grad}$	Gemessen zwischen
		ε-Phase.		
3	797	0·3	— 64	330 bis 379°
3	783	2·8	62	330 .. 379°
3	763	5·8	61	330 .. 379°
3	750	9·8	63	330 .. 379°
2	737	10·6	60	330 .. 380°
2	733	12·6	56	330 .. 380°
2	724	13·9	62	330 .. 380°
5	707	16·4	53	332 .. 376°
4	696	18·1	54	334 .. 378°
4	690	19·7	63	334 .. 366°
5	677	21·8	52	332 .. 376°
4	675	22·1	46	334 .. 378°
5	651	24·7	47	332 .. 376°
13	637	26·5	46	461 .. 555°*
13	635	26·3	41	429 .. 530°*
		* Überhitzung.		
		γ + ε-Phasen.		
1	647	25·9	— 28	331 bis 413°
1	644	26·0	32	331 .. 413°
5	641	26·2	26	332 .. 376°
13	637	26·1	26	331 .. 443°
13	635	26·1	27	331 .. 420°
6	627	25·7	30	331 .. 383°
18	626	26·3	30	412 .. 470°
18	622	26·2	32	412 .. 470°
18	617	26·3	35	413 .. 497°*
13	607	26·2	24	482 .. 542°*
	Mittel:	26·1	— 29	
		* Überhitzung. Stabil $t < 470$.		
		δ + ε-Phasen.		
		E_{500}		
18	626	21·9	— 74	470 bis 520°
18	622	21·9	68	470 .. 520°
18	617	21·9	69	486 .. 507°
	Mittel:	21·9	— 70	
		Stabil $t > 470$.		
		γ-Phase.		
		E_{400}		
6	620	25·2	— 47	331 bis 383°*
8	618	26·2	52	384 .. 435°
8	617 a	26·3	43	384 .. 435°
8	617 b	26·4	46	384 .. 435°
13	614	28·8	55	358 .. 482°*
		* Überhitzung.		

Versuch	Atomprom. Cadmium	E_{400} mV	$dE:dt$ $\frac{\mu V}{Grad}$	Gemessen zwischen
7	612	27·4	— 58	335 bis 426°
6	610	28·3	60	331 .. 390°
9	607	28·4	68	333 .. 433°
9	603	33·6	68	333 .. 433°
13	602	32·8	63	331 .. 461°
8	600	33·7	61	384 .. 435°
7	595	37·3	71	335 .. 426°
14	593	37·7	78	391 .. 470°*
9	592	37·3	73	333 .. 433°
14	591	38·3	77	391 .. 494°*
14	589	39·5	75	391 .. 494°*
7	585	40·6	72	335 .. 426°
15	581	43·2	69	337 .. 432°
9	579	43·8	72	333 .. 427°
		* Überhitzung.		
		δ-Phase.		
		E_{500}		
13	600	26·8	— 50	469 bis 530°
18	597	30·0	58	413 .. 505°*
14	588	32·2	47	425 .. 545°
14	587	32·3	46	446 .. 545°
14	585	33·3	52	446 .. 545°
15	581	37·2	58	445 .. 536°
		* Unterkühlung.		
		β' + γ-Phasen.		
		E_{400}		
6	579	44·0	— 54	331 bis 383°
10	576	44·2	57	331 .. 436°
10	560	44·1	51	331 .. 436°
14	559	45·2	63	391 .. 429°*
10	535	44·3	58	331 .. 399°
10	533 a	44·0	64	331 .. 387°
	Mittel:	44·2	— 57	
		* Halbes Gewicht. Stabil $t < 436$.		
		β' + δ-Phasen.		
		E_{500}		
10	576	40·9	— 21	440 bis 471°
10	560	41·3	14	440 .. 471°
14	559	41·3	25	433 .. 470°
10	535	41·6	20	410 .. 471°*
	Mittel:	41·3	— 20	
		* Unterkühlung. Stabil $436 < t < 475$.		

Versuch	Atomprom. Cadmium	E_{500} mV	$dE:dt$ $\frac{\mu V}{Grad}$	Gemessen zwischen
		$\beta + \delta$-Phasen.		
10	575	39·5	− 84	480 bis 510°
10	560	39·5	82	480 „ 510°
14	559	39·5	88	470 „ 545°
10	535	39·5	89	480 „ 510°
10	533 a	39·4	79	491 „ 510°
15	533 b	39·4	80	483 „ 536°
15	523	39·3	79	483 „ 536°
	Mittel:	39·4	− 83	
		Stabil $t > 475$.		
		β'-Phase.		
		E_{400}		
10	535	44·2	− 39	399 bis 440°*
10	533 a	44·4	35	387 „ 440°
15	533 b	44·9	41	337 „ 474°
15	523	46·7	39	337 „ 458°
11	516	48·3	46	333 „ 447°
15	504	49·8	49	337 „ 432°
11	503	50·1	49	333 „ 432°
		* Unterkühlung.		
		$\beta + \beta'$-Phasen.		
		E_{500}		
15	523	38·2	− 152	458 bis 484°
11	516	38·0	166	451 „ 487°
15	504	38·1	158	451 „ 474°
11	503	38·1	162	451 „ 474°
	Mittel:	38·1	− 160	
		Stabil $443 < t < 475$.		
		β-Phase.		
		E_{500}		
11	516	40·2	0	487 bis 504°
19	506	42·7	0	499 „ 537°
15	504	41·1	− 15	483 „ 536°
11	503	42·1	0	481 „ 504°
11	496	44·8	+ 3	464 „ 504°
19	494	45·0	− 8	487 bis 537°
11	485	46·1	− 1	464 „ 504°
19	472	48·9	0	475 „ 512°
19	469	49·4	0	475 „ 537°
12	464	50·7	0	460 „ 500°
		$\alpha + \beta'$-Phasen.		
		E_{400}		
11	496	50·2	− 46	333 bis 432°
11	485	50·4	42	333 „ 432°
12	474	49,6	38	335 „ 433°
12	464	50·6	37	335 „ 409°
17	456	49·1	35	333 „ 441°
12	442 a	50·2	40	335 „ 409°
	Mittel:	50·0	− 39	
		Stabil $t < 443$.		
		$\alpha + \beta$-Phasen.		
		E_{500}		
12	474	49·6	+ 30	460 bis 500° *
17	456	49·3	27	441 „ 507°
12	442 a	49·6	24	460 „ 500°
17	442 b	49·4	27	459 „ 507°
	Mittel:	49·5	+ 27	
		* Überhitzung.		
		Stabil $t < 443$.		
		α-Phase.		
		E_{500}		
12	444	50·6	− 62	335 bis 408°
17	442 b	51·0	54	333 „ 441°
17	420	55·6	40	420 „ 507°
17	415	59·0	51	401 „ 507°
16	412	60·5	40	383 „ 508°
16	397	65·6	44	362 „ 526°
16	378	69·4	26	445 „ 508°
(16	335	78·7	15	383 „ 489°)*

* Oberfläche *Cd*-reicher wegen schlechter Diffusion?

In der vorstehenden Tabelle sind alle Versuche zusammengestellt. Aus der ersten Kolumne kann man ersehen, welche Elektroden zusammen gemessen sind.

Ein Versuch mit vier Elektroden $Cd < 370$ ergab nur unregelmässige Werte. Der letzte Wert ist vermutlich kein Gleichgewichtspotential oder es ist auch die

Oberflächenschicht cadmiumreicher gewesen. Es ist natürlich, dass die Diffusion hier schlechter sein muss. Bei Cadmium—Gold liessen sich die α-Legierungen überhaupt nicht gegen Cadmium messen, sondern nur gegen $\alpha + \beta$, wegen Überdestillieren von Cadmium.

Werden die Potentiale für irgendeine Temperatur gegen die Zusammensetzung aufgetragen, so bekommt man für die zweiphasigen Gebiete horizontale Geraden, deren Enden die Existenzgrenzen der betreffenden Phasen geben. Wird dies für verschiedene Temperaturen gemacht, kann man das Zustandsdiagramm aufzeichnen. Die Temperaturen der Umwandlungspunkte bekommt man sofort aus den Messungen als Kreuzungspunkte von den Potentialtemperaturgeraden. Die Neigung einer Grenzlinie im Diagramm kann erhalten werden als

$$\frac{dt}{dn} = -\Delta \frac{dE}{dn} : \Delta \frac{dE}{dt}$$

aus der Differenz der Temperaturkoeffizienten auf den beiden Seiten der Grenzlinie und der Variation des Potentials mit der Zusammensetzung im Einphasengebiet ($dE:dn$ im Zweiphasengebiet ist ja gleich Null).

Das Diagramm (Fig. 2) stimmt mit den Ergebnissen von Fraenkel und Wolf[1]) in der Gegend der 50%igen Legierungen gut überein, nur finde ich die Umwandlungspunkte bei etwas höherer Temperatur als diese Verfasser angeben. Doch widersprechen ihre veröffentlichten Abkühlungskurven diesen höheren Temperaturen durchaus nicht. Die Zweiphasengebiete um β'' scheinen bei Fraenkel und Wolf nach silberreicheren Zusammensetzungen etwas verschoben zu sein. Dies kommt vielleicht von der Ausbreitung des β bei der Erstarrungstemperatur der Legierungen her.

Die δ-Phase ist früher nicht beobachtet worden. Vor allem ist sie nicht aus den Abkühlungskurven von Fraenkel und Wolf zu ersehen. Dies rührt ohne Zweifel daher, dass die Umwandlung $\delta - \gamma$ ziemlich träge erfolgt, wofür Beispiele oben gegeben wurden.

Herr Dozent Gunnar Hägg in Stockholm machte freundlicherweise einen Versuch, die Struktur der δ-Phase röntgenographisch zu bestimmen. Er pulverisierte eine γ-Legierung von $595^0/_{00}$ Cadmium und erhitzte sie in einem zugeschmolzenen evakuierten Quarzrohr 18 Stunden bei 525° und schreckte das Rohr in Wasser ab. Das Röntgenbild war aber mit demjenigen der γ-Phase identisch. Das liegt wahrscheinlich nicht daran, dass es nicht gelungen ist, die

[1]) Fraenkel und Wolf, Z. anorg. Ch. **189**, 145. 1930.

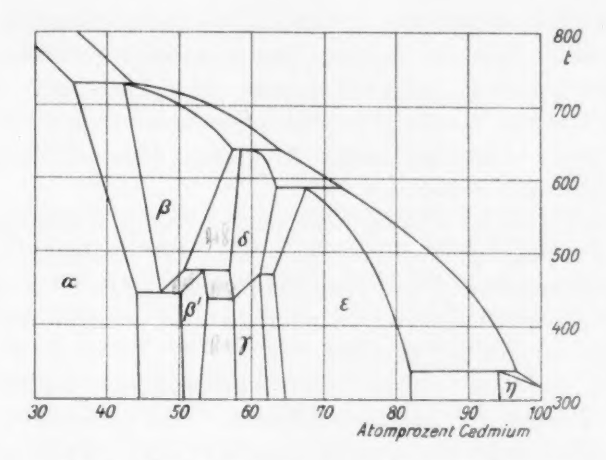


Fig. 2. Zustandsdiagramm von Silber—Cadmium.

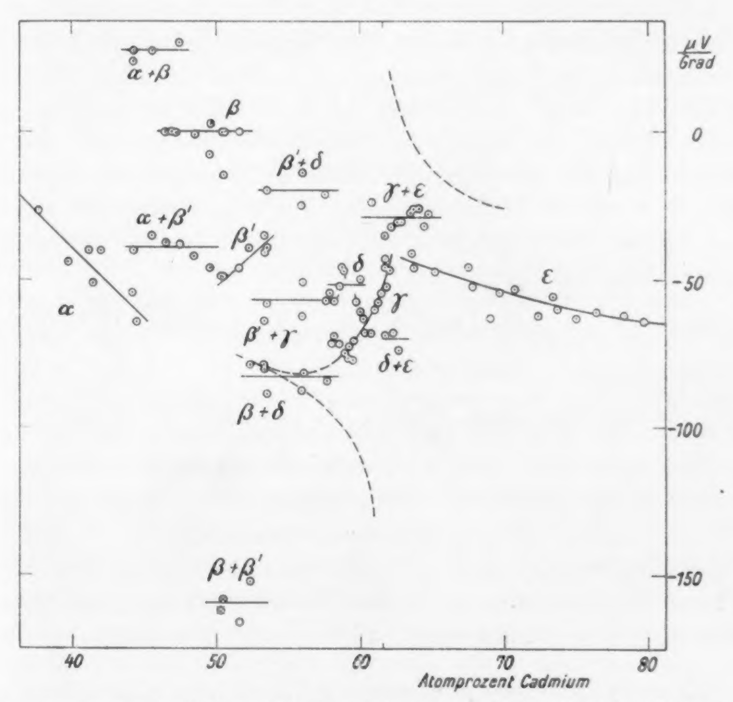


Fig. 3. Temperaturkoeffizient des Elements $Cd_{flüssig} | (Li, Rb, Cd)\,Cl | (Cd, Ag)_{fest}$ in Mikrovolt pro Grad. Vgl. das Zustandsdiagramm.

δ-Phase zu bekommen und zu fixieren, vielmehr deutet HÄGGs Ergebnis darauf, dass die beiden Phasen wirklich dieselbe Struktur haben, nur mit dem Unterschied, dass die γ-Phase eine geordnete Atomverteilung im Kristallgitter besitzt, während in der δ-Phase eine regellose Vermischung der beiden Atomarten über alle Gitterpunkte der Elementarzelle vorhanden ist.

Von den anderen Phasen weiss man[1], dass β' und ε hexagonale dichteste Packung, β und β'' (existiert unter 211°) körperzentriert kubische Struktur besitzen, und γ die komplizierte kubische „γ-Struktur" die in vielen Legierungssystemen gefunden wird. α und η sind kubisch bzw. hexagonal dichtest gepackt.

Wegen des nahe gleichen Streuungsvermögens von Silber und Cadmium können die Röntgenergebnisse nicht entscheiden, ob die Atome geordnet oder ob sie ungeordnet im Gitter verteilt sind. Vorliegende Messungen ermöglichen aber, diese Verhältnisse etwas zu klären.

Ich habe früher gezeigt[2], dass, wenn die Legierungselektrode eine geordnete Atomstruktur besitzt, der Temperaturkoeffizient ein Minimum links und ein Maximum rechts von der Zusammensetzung grösster Ordnung hat, wenn die Abszisse der Atombruch n_A der elektropositiven Metalle ist. Ist nämlich die Phase bei der Zusammensetzung A_pB_q geordnet, und bei naheliegenden Zusammensetzungen der Überschuss von z. B. A regellos die Gitterpunkte von B substituierend, so ist der Mischungsterm der Entropie pro Grammatom rechts von der kritischen Zusammensetzung A_pB_q gleich

$$\Delta S = -R\left[\left(n - \frac{q}{p+q}\right)\log\left(\frac{p+q}{q}n - \frac{p}{q}\right) + (1-n)\log\frac{p+q}{q}(1-n)\right]$$

zu setzen ($n = n_A$). Links erhält man

$$\Delta S = -R\left[n\log\frac{p+q}{q}n + \left(\frac{p}{p+q} - n\right)\log\left(1 - \frac{p+q}{q}n\right)\right].$$

Diese Funktionen sind also zwei zykloidenähnliche Bögen, Verkleinerungen des gewöhnlichen Mischungsterms

$$\Delta S = -R[n_A \log n_A + n_B \log n_B].$$

Die Tangente der Entropiekurve scheidet die Achse $n_A = 1$ in der Ordinate ΔS_A, die partielle molare Mischungsentropie von A in der Legierung[3], und diese Grösse ist eben unser Temperaturkoeffizient.

---

[1]) ÅSTRAND und WESTGREN, Z. anorg. Ch. **175**. 90. 1928. Siehe auch FRAENKEL und WOLF, loc. cit. [2]) ARNE ÖLANDER, J. Am. chem. Soc. **54**, 3829. 1932. [3]) Siehe LEWIS und RANDALL, Thermodynamics, S. 38, New York 1923.

mit der Ionenladung nF multipliziert[1]). Man findet leicht, dass der partielle Mischungsterm links von $A_p B_q$

$$\varDelta \bar{S}_A = + R \left[\frac{q}{p+q} \log \left(1 - \frac{p+q}{p} n \right) - \log \frac{p+q}{p} n \right]$$

und rechts
$$\varDelta \bar{S}_A = - R \frac{q}{p+q} \log \frac{(p+q)n - p}{q}$$

sein muss. Bei der kritischen Zusammensetzung selbst ist somit $\varDelta \bar{S}_A$ und der Temperaturkoeffizient $\pm \infty$. Dies kann aber nicht bei endlichen Temperaturen und endlicher Ausdehnung des Homogenitätsgebiets vorkommen. Denn wenn zu beiden Seiten von $A_p B_q$ die beiden Atomarten im Gitter austauschbar sind, muss auch bei der exakten Zusammensetzung $A_p B_q$ selbst eine kleine Zahl von Atomen sich gegenseitig vertauschen, oder fehlplaziert sein. Diese fehlplazierten Atome wirken aber entropieerhöhend — ganz wie Verunreinigungen, und die Mischungsentropie bekommt bei $n = p:(p+q)$ eine abgestumpfte Spitze. Die partielle Entropie bleibt dann endlich und die beiden Zweige biegen sich zusammen, wodurch eine integralähnliche Figur entstehen kann[2]), und zwar wird das „Integral" um so höher, je vollkommener die Ordnung ist.

Zu dem Mischungsterm der Entropie addiert sich oberhalb des absoluten Nullpunktes eine Grösse, die von dem Verlauf der spezifischen Wärmen bis an die Versuchstemperatur abhängt. Wenn diese Grösse in irgendeinem Gebiet als eine lineare Funktion der Zusammensetzung angesehen werden kann, ist die entsprechende Grösse in der partiellen Mischungsentropie eine Konstante, was im Falle *AuCd* offenbar zutraf (loc. cit.), wo die experimentelle Kurve sich den beiden theoretischen gut anschloss, während sie dieselben bei 50 Atomproz. vereinigte.

Wenn keine geordneten Zusammensetzungen da sind, wird man $dE:dt$ mit dem idealen Ausdruck $\varDelta \bar{S}_A = -R \cdot \log n_A$ symbat verlaufend erwarten, d. h. rechts fallend.

In den β'- und γ-Phasen der vorliegenden Untersuchung begegnen wir Fällen, wo wegen der begrenzten Existenzgebiete der Phasen leider nur Teile der verbindenden, aufsteigenden Kurvenäste vorhanden sind.

Wir können deshalb nicht genau wissen, wohin der Nullpunkt des Mischungsterms zu legen ist. Hierfür muss man den Verlauf der ganzen Kurve theoretisch berechnen. Es soll dies der Gegenstand einer

---

[1]) Arne Ölander, loc. cit. und J. Am. chem. Soc. **53**, 3583. 1931. [2]) Siehe loc. cit., Fig. 3 und 4 sowie Fig. 3 dieser Mitteilung.

folgenden Mitteilung werden. In der Tat liegt der Nullpunkt nahe der Kurve selbst; wir wollen für die γ-Phase Cd_8Ag_5 $-53\ \mu$V/Grad, entsprechend $-2{\cdot}44$ Entropieeinheiten (cal/Grad) wählen. Dann fallen die beiden Grenzkurven, die den Temperaturkoeffizienten darstellen würden, wenn die Phase besser geordnet wäre, in die gestrichelten Kurven der Fig. 3, und es ist unschwer, das experimentelle Kurvenstück an die theoretische anzuschliessen.

Der Anschluss geschieht etwa bei 54%; hier ist der Mischungsterm der totalen Entropie 0·455 cal/Grad. Die oben erwähnte Tangentenregel der partiellen Grösse ergibt ohne weiteres, wie von diesem Wert aus nach der Entropie im Punkt $n=\frac{8}{13}=0{\cdot}6154$ mit Hilfe der experimentellen Kurve der partiellen Entropie (und ihrer Verlängerung nach $n=0{\cdot}54$) graphisch oder numerisch integriert werden kann. Das Resultat der Integration ist 0·22 Entropieeinheiten, welche Grösse Fehlordnungsentropie genannt werden kann.

Die γ-Phase hat ein kompliziertes innenzentriert kubisches Gitter mit 52 Atomen in dem Elementarkubus. Die Primitivzelle besitzt also 26 Atome. (Wir nehmen an, dass die Atomverteilung keine Vergrösserung der Zelle notwendig macht. Wegen des gleichen Streuungsvermögens für Röntgenstrahlen bei Cadmium und Silber kann dies nicht beurteilt werden.) Wir wollen versuchen, die Unordnung in derselben Weise zu berechnen, wie dies für *AuCd* geschah (loc. cit.). Nehmen wir also an, der Bruchteil x von den Primitivzellen sei von der Zusammensetzung $Cd_{15}Ag_{11}$. Davon gibt es aber 16 verschiedene; das 11. Silberatom kann 16 verschiedene Cadmiumatome substituieren. Sie werden mangels besserer Kenntnis gleich zahlreich angenommen. Von der Zusammensetzung $Cd_{17}Ag_9$ ist auch der Bruchteil x vorhanden, davon gibt es 10 verschiedene. Wir vernachlässigen Zellen mit zwei oder mehreren Fehlatomen und haben dann $1-2x$ fehlerfreie Zellen. Dann wird die Unordnungsentropie:

$$-R\cdot\left[16\cdot\frac{x}{16}\log\frac{x}{16}+10\cdot\frac{x}{10}\log\frac{x}{10}+(1-2x)\cdot\log(1-2x)\right]=26\cdot0{\cdot}22$$

(denn 0·22 ist die Entropie pro Grammatom). Diese Gleichung hat die Wurzel $x=0{\cdot}35$. Von 100 Zellen sind also nur 30 fehlerfrei. 35 besitzen ein *Cd* zu viel und ebenso 35 ein *Ag* zu viel. Von 2600 Atomen sind also 70 fehlplaziert; das ist ein Fehlordnungsgrad von 2·7%.

Die Vernachlässigung der höheren Fehlordnungen ist aber nicht statthaft. Jede von den $Cd_{15}Ag_{11}$-Arten beträgt $\frac{0{\cdot}35}{16}=0{\cdot}022$ von allen

und jede von den $Cd_{17}Ag_9$ 0·035. Die Menge von $Cd_{14}Ag_{12}$ kann dann grössenordnungsmässig auf etwa $\frac{0{\cdot}022^2}{0{\cdot}35} = 0{\cdot}0014$ geschätzt werden, aber davon gibt es $\binom{16}{2} = 120$ verschiedene! Sie können also gar nicht vernachlässigt werden. Ausser $Cd_{18}Ag_8$ haben wir noch Zellen $Cd_{16}Ag_{10}$ mit einem *Cd* und einem *Ag* fehlplaziert. Von Zellen mit drei Fehlern gibt es noch mehr Arten. Obiges Ergebnis 2·7% ist wohl zu hoch, denn viele kleine Fremdbestandteile tragen mehr zur Entropie bei als ein grösseres. Doch dürfte die Grössenordnung durchaus richtig sein. — Zur Zeit dürfte es sich kaum lohnen, unsichere Annahmen über die Häufigkeit dieser höher ungeordneten Zellen zu machen, um komplizierte Formeln für deren Berücksichtigung herzuleiten.

Berechnet man die Neigung der partiellen Entropiekurve gegen die Abszissenachse (was in der angedeuteten späteren Mitteilung ausführlich geschehen soll), findet man mit derselben Vernachlässigung eine Unordnung von 1% bei der Zusammensetzung 61·54% Cadmium. Dann erscheint die Vernachlässigung etwas weniger bedenklich, und wir dürfen sagen, dass die wirkliche Unordnung sicherlich um 1 bis 2% liegt.

Es sei besonders darauf hingewiesen, dass die Unsicherheit der Berechnung bei dieser Legierung nur auf der Grösse der Primitivzelle (26 Atome) beruht, die bewirkt, dass schon bei 2% Unordnung die Zellen mit zwei Fehlatomen zu zahlreich sind, um vernachlässigt werden zu können.

Für β' ist der messbare Teil der Kurve so klein, dass die obige Rechnung nicht ausgeführt werden kann. Es mag nur erwähnt werden, dass die Neigung des vorhandenen Kurvenstücks eine Unordnung von etwa 6% andeutet, wenn es möglich wäre, eine genaue 50%ige β'-Legierung herzustellen (diese Zusammensetzung liegt etwas ausserhalb des stabilen Existenzgebiets).

Dagegen ist offenbar die β-Phase ungeordnet. Wenn eine vollkommene Unordnung herrscht, wird von den vier möglichen Elementarzellen *AgCd*, *AgAg*, *CdCd* und *CdAg* die gleiche Anzahl vorkommen. Eine kleine Ordnungstendenz, wie etwa 36% *AgCd*, 24% *AgAg* und *CdCd* und 16% *CdAg* kann man schwerlich nachweisen, aber eine erhebliche Ordnung ist in dieser Phase ausgeschlossen. Dagegen hat vermutlich β'' (unter 211°) eine wohlgeordnete Caesiumchloridstruktur. — δ kann nicht sicher beurteilt werden; die Streuung der Werte ist zu gross und das gemessene Gebiet zu klein. Vermutlich besteht hier keine Ordnung (vgl. oben). — α sowie ε (und η) sind sicher ungeordnet.

Wir wollen nun versuchen, einige Umwandlungswärmen zu berechnen. In einem Zweiphasengebiet ist die Mischungsentropie eine Gerade. Ihre Verlängerung schneidet die Achse $n_{Cd} = 1$ in der Ordinate ΔS_{Cd}, die partielle molare Mischungsentropie von Cadmium in der Zweiphasenlegierung. Bei einer Umwandlungstemperatur bekommt man zwei Geraden, eine für jeden Zustand, und zwar kreuzen sie sich am umwandlungsfreien Ende des Zweiphasengebiets, sind an der sich umwandelnden Phase um deren Umwandlungsentropie entfernt, und ihre Verlängerungen schneiden $n_{Cd} = 1$ in den partiellen Entropien von Cadmium in den beiden Zuständen der Zweiphasenlegierung. Hieraus geht hervor, dass im Zweiphasengebiet links von einer sich umwandelnden Phase die partielle molare Entropie steigt, wenn die Temperatur durch den Umwandlungspunkt hinaufsteigt, rechts aber sinkt. Und zwar verhält sich die Umwandlungsentropie zur Differenz der partiellen Entropien des Zweiphasengebiets wie die Breite des letzteren zum Abstand ihres umwandlungsfreien Endes von $Cd = 1$, d. h. $1 - n_{Cd} = n_{Ag}$.

Nun zerfällt bei 443° die β-Legierung von 476‰ Cadmium in α von 441‰ und β' von 502‰. Die Temperaturkoeffizienten von $\alpha + \beta$ und $\alpha + \beta'$ finden wir in der Tabelle gleich $+27$ und -39 μV/Grad. Multiplizieren mit 0·046126 gibt die partielle molare Entropie in cal/Grad. Wir bekommen dann als Zerfallsentropie von β:

$$\frac{0{\cdot}046126 \cdot 66 \cdot 35}{559} = 0{\cdot}19 \text{ Entropieeinheiten;}$$

Multiplizieren mit der absoluten Temperatur 716° gibt die Umwandlungswärme 140 cal/Grammatom. Andererseits bekommen wir aus $\alpha + \beta'$ und $\beta + \beta'$:

$$\frac{0{\cdot}046126 \cdot 121 \cdot 26}{498} = 0{\cdot}29 \text{ Entropieeinheiten und } 210 \text{ cal.}$$

Die Übereinstimmung ist nicht sehr gut, aber die Versuchsfehler betragen mehrere Einheiten sowohl in den Temperaturkoeffizienten als in den Promillezahlen. Das Mittel 175 cal wollen wir als Umwandlungswärme ansprechen.

Bei 475° zerfällt β' von 533‰ Cd in β von 508 und δ von 571‰. Wir bekommen:

$$\frac{0{\cdot}046126 \cdot 77 \cdot 25}{492} = 0{\cdot}18 \text{ Entropieeinheiten und } 135 \text{ cal,}$$

$$\frac{0{\cdot}046126 \cdot 63 \cdot 38}{429} = 0{\cdot}26 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad 195 \text{ „ ,}$$

im Mittel 165 cal. Wir haben also bei dieser Umwandlung eine Wärmetönung von etwa 175 cal/Grammatom.

Bei 436° steht β' von $538^0/_{00}$ *Cd* im Gleichgewicht mit sich umwandelndem $\gamma-\delta$ von $577^0/_{00}$. Hier ist es

$$\frac{0{\cdot}046126 \cdot 37 \cdot 39}{462} = 0{\cdot}14 \text{ Entropieeinheiten und 100 cal.}$$

Bei 470° ist die Umwandlung $\gamma-\delta$ $613^0/_{00}$ im Gleichgewicht mit ε von $632^0/_{00}$ *Cd*:

$$\frac{0{\cdot}046126 \cdot 41 \cdot 19}{368} = 0{\cdot}10 \text{ Entropieeinheiten und 70 cal.}$$

Die träge verlaufende $\gamma-\delta$-Umwandlung ist somit von einer Wärmetönung von etwa 85 cal/Grammatom begleitet.

Zusammenfassung.

Das Potential des Elements $Cd_{\text{flüssig}} \mid (Li, Rb, Cd)Cl \mid (Cd, Ag)_{\text{fest}}$ und dessen Temperaturkoeffizient wurde für 71 Legierungselektroden bei Temperaturen zwischen 330° und 555° gemessen.

Das Zustandsdiagramm von Cadmium—Silber wurde ergänzt; eine neue Umwandlung ($\gamma-\delta$) wurde gefunden und eine alte ($\beta'-\beta$) genauer untersucht. Die Umwandlungswärmen wurden berechnet.

Die β'- und γ-Phasen haben geordnete Atomstruktur, und die Abweichung von vollkommener Ordnung wurde geschätzt.

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. J. N. Brönsted, sage ich meinen herzlichen Dank für die Überlassung der verwendeten Apparatur.

Die elektrolytische Wasserüberführung in *NaJ*-Lösungen.

Die Rolle der Pergamentpapiermembran bei der Elektrolyse der wässerigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalihalogeniden.

Von

G. Baborovský und A. Wagner.

(Eingegangen am 5. 11. 32.)

Es werden die elektrolytische Wasserüberführung und die (wahren) Überführungszahlen des $Na^{\cdot}$-Ions in molaren und 0·1 mol. wässerigen NaJ-Lösungen bestimmt und daraus die Hydratationszahlen der Ionen $Na^{\cdot}$ und J' in molaren Lösungen berechnet. Ausserdem wird eine Erklärung des Verhaltens der Pergamentpapiermembranen bei der Elektrolyse von Lösungen der Alkali-, Erdalkalihalogeniden und Halogenwasserstoffsäuren angegeben.

In Fortsetzung unserer Arbeiten über die elektrolytische Wasserüberführung in wässerigen Lösungen von Alkali-, Erdalkalihalogeniden und den Halogenwasserstoffsäuren HCl, HBr und HJ haben wir von diesen die molaren und 0·1 mol. NaJ-Lösungen untersucht. Indem wir auf unsere früheren, in dieser Zeitschrift veröffentlichten Abhandlungen[1]) verweisen, erlauben wir uns zunächst die Hauptresultate unserer bisherigen Untersuchungen kurz zu wiederholen.

Nach Remy und nach unseren eigens dazu unternommenen Versuchen konnte als bewiesen gelten, dass man in molaren Lösungen der oben genannten Stoffe bei der Elektrolyse an Pergamentpapiermembranen, die wir zur Trennung der kathodischen von der anodischen Lösung benutzten, die Wirkung der Elektroosmose vernachlässigen kann. Auf Grund dieser Annahmen konnten (grösstenteils in Übereinstimmung mit Remy) die Hydratationszahlen folgender Ionen in molaren Lösungen berechnet werden:

$H^{\cdot}$	1	Molekül	H_2O	Cl'	4	Moleküle	H_2O
$Li^{\cdot}$	13 bis 14	Moleküle	H_2O	Br'	3	,,	H_2O
$Na^{\cdot}$	8 ,, 9	,,	H_2O	J'	2	,,	H_2O.
$K^{\cdot}$	5	,,	H_2O				
$Ba^{\cdot\cdot}$	10 bis 11	,,	H_2O				
$Mg^{\cdot\cdot}$	etwa 18	,,	H_2O				

[1]) G. Baborovský, Z. physikal. Ch. **129**, 129. 1927. G. Baborovský und A. Wagner, Z. physikal. Ch. **131**, 129. 1927. J. Baborovský, J. Velíšek und A. Wagner, J. Chim. physique **25**, 452. 1928.

Genaueres Studium der Elektroosmose an Kaolindiaphragmen[1]) ergab, dass in Lösungen, welche konzentrierter als 0·02 bis 0·05 mol. sind, die Elektroosmose auch an Kaolinmembranen zu vernachlässigen ist, was um so mehr am Pergamentpapier zutrifft, da dessen elektroosmotische Wirkung überhaupt viel schwächer als die der Kaolinmembranen ist. Zu derselben Schlussfolgerung konnte man durch Messung der Strömungspotentiale sowohl an Kaolin- als auch an Pergamentpapiermembranen gelangen[2]). Das elektrokinetische Potential des Pergamentpapiers ist sehr klein, kleiner als 0·2 mV, woraus zu schliessen ist, dass die Elektroosmose an demselben in Lösungen, deren Molarität grösser als 0·01 ist, vernachlässigbar ist. Infolgedessen kann man aus den gemessenen Zahlenwerten der elektrolytischen Wasserüberführung und aus den (wahren) Überführungszahlen der betreffenden Ionen in 0·1 mol. Lösungen ihre Hydratation auf dieselbe Weise wie in molaren Lösungen berechnen[3]). Es wurden folgende Hydratationszahlen in 0·1 mol. Lösungen gefunden:

$H^{\cdot}$	5	Moleküle	H_2O	Cl'	26·6	Moleküle	H_2O
$Li^{\cdot}$	62	,,	H_2O	Br'	29·6	,,	H_2O
$Na^{\cdot}$	44·5	,,	H_2O	J'	31·4	,,	H_2O.
$K^{\cdot}$	29·3	,,	H_2O				
$Ba^{\cdot\cdot}$	97	,,	H_2O				

Diese Zahlen können wir noch nicht als definitiv betrachten, da sie sehr empfindlich gegen die Messfehler sind. Aus dem Vergleich der Hydratationszahlen der Halogenionen in molaren und 0·1 mol. Lösungen scheint jedoch zu folgen, dass ihre Hydratation mit wachsen der Verdünnung sich einer gemeinsamen Grenze nähert, welche von der Individualität des Ions unabhängig ist. Das scheint darauf hinzuweisen, dass die Hydratation der Halogenionen (und wahrscheinlich auch die der anderen Ionen) in molaren Lösungen mehr chemischer, in verdünnteren dagegen mehr physikalischer (elektrostatischer) Natur sei[4]). Dass dieses Verhalten die Halogenionen und nicht die untersuchten Kationen zeigen, scheint mit ihrem grösseren Volumen zusammenzuhängen.

[1]) J. Velíšek und A. Vašíček, Chemické Listy **26**, 507. 1932. A. Vašíček, Chemické Listy **26**, 503. 1932 und ihre älteren Arbeiten. [2]) B. Bürgl, Acta Societatis scientiarum naturalium Moravicae, **7**, Heft 1. 1931. J. Baborovský und B. Bürgl, Collection des travaux chimiques de Tchécoslovaquie **3**, 563. 1931. [3]) J. Baborovský, O. Viktorin und A. Wagner, Collection **4**, 200. 1932. J. Baborovský und O. Viktorin, Collection **4**, 155. 1932. [4]) Vgl. H. Ulich, Trans. Farad. Soc. **23**, 388. 1927. Z. Elektrochem. **36**, 479, 506. 1930.

Versuche mit molarem *NaJ*.

Die angewandte Versuchsanordnung wurde bereits in dieser Zeitschrift ausführlich beschrieben; zur Orientierung sei nur kurz angeführt, dass die Elektrolyse (mit 10 mA Stromstärke) bei unseren Versuchen 2 Stunden dauerte, und dass sie in einem zweiteiligen Apparat ausgeführt wurde, der aus zwei U-förmigen Elektrodengefässen bestand, welche durch eine Pergamentpapiermembran voneinander getrennt wurden. Die Änderungen der Elektrolyt- und Wassermenge wurden nur an einer Elektrode gewichtsanalytisch und durch Wägung desjenigen Elektrodengefässes (samt der Lösung) bestimmt, welches mit Membran versehen war. Deswegen lieferte ein Versuch das Gesamtgewicht und die Zusammensetzung immer nur der einen Elektrodenlösung. Um nun in einem Versuch die betreffenden Angaben für beide Elektrodenlösungen unter gleichen Umständen zu gewinnen, schalteten wir zwei solche (zweiteilige) Apparate hintereinander, von denen der eine mit der Membran im anodischen, der zweite im kathodischen Teil versehen war. In den Stromkreis wurden ausserdem zwei Silbercoulometer eingeschaltet, um die durchgegangene Elektrizitätsmenge genauer bestimmen zu können. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass die anodischen und die kathodischen Angaben unter genau gleichen Bedingungen erhalten werden, allerdings wächst dabei die Schwierigkeit und Umständlichkeit der Versuchs- und der Analysenausführung. Die Genauigkeit der mit bekannten Methoden ausgeführten gravimetrischen Analysen der *NaJ*-Lösungen beträgt 0·02%. Die untersuchten Lösungen wurden aus einem Kahlbaumschen *NaJ*-Präparat (D.A.B. 5), welches längere Zeit getrocknet war, durch Auflösen in redestilliertem Wasser bereitet. Die Reinheit des benutzten *NaJ* wurde für unsere Zwecke befriedigend gefunden.

Die mit molaren *NaJ*-Lösungen gewonnenen Versuchsresultate sind in der Tabelle 1 enthalten. Die elektrolytische Wasserüberführung Ξ und die (wahre) Überführungszahl des Kations $1-N$ sind noch mit einem Fehler behaftet, welchen die Gegenwart der Pergamentpapiermembran hervorruft[1]). Dieser Fehler ist nicht durch die Elektroosmose verursacht und besteht darin, dass die anodischen und die kathodischen Zahlenwerte der Grössen Ξ und $1-N$, namentlich in konzentrierteren Lösungen, miteinander nicht genügend übereinstimmen. Über die Ursachen dieser Erscheinung wird noch weiter die Rede sein. Die Tabelle 2 gibt eine zusammenfassende Übersicht der Hauptresultate unserer Messungen an molaren *NaJ*-Lösungen an.

Die benutzten Elektroden bestanden aus reinstem Silberdraht, welcher elektrolytisch mit *AgJ* bedeckt war. Wie früher bei den molaren *KJ*-Lösungen[2]) beobachtet wurde, löst sich ein kleiner Teil

[1]) Die elektrolytische Wasserüberführung und die (wahre) Überführungszahl des Kations, die frei von diesem Fehler sind und deren Bestimmung bei unseren Arbeiten erstrebt wird, bezeichnen wir mit den Buchstaben ξ und $1-n$. [2]) J. Baborovský und A. Wagner, Collection **3**, 53. 1931.

Tabelle 1. 1 norm. *NaJ*.

		Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode
Coulometerangabe in Gramm *Ag*		0·0798$_8$	0·0799$_2$	0·0795$_2$	0·0795$_4$	0·0743$_9$	0·0746$_1$
Coulometerangabe, umgerechnet in Gramm *J*		0·09400		0·09357		0·08766	
Anodenzunahme in Gramm (Mittel)		0·0730$_5$	—	0·0735$_0$	—	0·0684$_5$	—
Das Gewicht der Elektrodenlösung in Gramm	vor dem Versuche	26·5352$_8$	27·6855$_4$	27·3428$_2$	26·7437$_0$	26·4167$_3$	27·2272$_9$
	nach dem Versuche	26·4603$_2$	27·7710$_8$	27·2660$_3$	26·8282$_7$	26·3454$_9$	27·3054$_9$
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm *NaJ*) in 100 g	vor dem Versuche	13·337$_5$	13·337$_5$	13·339$_8$	13·339$_8$	13·346$_8$	13·346$_8$
	Anode	13·171$_6$	—	13·185$_6$	—	13·185$_0$	—
	Kathode	—	13·458$_0$	—	13·478$_7$	—	13·471$_7$
Das Gewicht des übergeführten *NaJ* in Gramm		0·0539$_4$	0·0450$_2$	0·0522$_0$	0·0486$_0$	0·0521$_3$	0·0438$_3$
Das Gewicht des übergeführten H_2O in Gramm		0·0210$_2$	0·0406$_2$	0·0245$_9$	0·0359$_7$	0·0191$_1$	0·0343$_7$
$1-N$		0·486	0·405	0·472	0·440	0·503	0·423
Ξ		1·58	3·04	1·85	2·71	1·54	2·76
Temperatur °C		22·2		22·4		23·0	

Tabelle 2. 1 norm. *NaJ* (Übersicht).

$1-N$			Ξ		
Anode	Kathode	Mittel	Anode	Kathode	Mittel
0·486	0·405	—	1·58	3·04	—
0·472	0·440	—	1·85	2·71	—
0·503	0·423	—	1·54	2·76	—
0·487	0·423	**0·455**	1·65$_4$	2·83$_8$	**2·25**

dieses *AgJ* in der *NaJ*-Lösung auf und bildet eine Komplexverbindung, welche beim Verdünnen der Lösung wieder zerfällt unter Bildung eines *AgJ*-Niederschlags. Diese ausgeschiedene *AgJ*-Menge verursacht natürlich Fehler bei der analytischen Bestimmung des *NaJ* in den Elektrodenlösungen und wurde dadurch berücksichtigt, dass wir die aus einem gewogenen Volumen der Lösung ausgeschiedene *AgJ*-Menge

bestimmten, welche (umgerechnet auf das Gesamtgewicht der in einem Versuch analysierten Lösung) von dem aus derselben abgeschiedenen *AgJ* in Abzug gebracht wurde. Der Anteil, der den Ionen dieser Komplexverbindung an der Elektrolytüberführung zukommt, lässt sich allerdings nicht beurteilen und kann bis zu einem gewissen Grade die Schuld an den oben erwähnten Diskrepanzen zwischen den anodischen und kathodischen Angaben der Grössen Ξ und $1-N$ tragen[1]. Es ist interessant, dass sich von dem *AgJ*-Überzug an der Kathode mehr als an der Anode auflöst, was durch mechanische Ursachen hervorgerufen sein kann.

Es wurden folgende Zahlen für die *AgJ*-Löslichkeit in den Elektrodenlösungen gefunden:

Im Versuch 1 und 2 enthielten $5·3393_7$ g der anodischen Lösung $0·0043_2$ g *AgJ*, und $5·4934_4$ g der kathodischen Lösung $0·0068_4$ g *AgJ*.

Im Versuch 3 und 4 enthielten $5·4504_0$ g der anodischen Lösung $0·0040_7$ g *AgJ*, und $5·4779_6$ g der kathodischen Lösung $0·0060_1$ g *AgJ*.

Im Versuch 5 und 6 enthielten $5·4518_6$ g der anodischen Lösung $0·0041_1$ g *AgJ*, und $5·4897_2$ g der kathodischen Lösung $0·0060_3$ g *AgJ*.

Die Gewichtszunahme der Silberanoden ist infolgedessen immer kleiner und der Gewichtsverlust der *Ag*, *AgJ*-Kathoden immer grösser, als dem Coulometer entspricht. Da ausserdem das *AgJ* sich von der Kathode leicht loslöst, so werden die Gewichtsabnahmen der Kathoden in den Tabellen nicht berücksichtigt.

Setzt man die gefundenen Werte der Grössen Ξ und $1-N$ (nicht korrigiert für die Membranwirkung) in die bekannte Gleichung für die infolge der Ionenhydratation eingetretene elektrolytische Wasserüberführung ein:

$$\xi = (1-n)x - ny,$$

wo x die Hydratationszahl des Kations, y die des Anions und n die wahre Überführungszahl des Anions bedeuten, so berechnet sich, indem man die Hydratation des J'-Ions in molaren Lösungen gleich $y_J = 2$ Moleküle H_2O setzt, die Hydratation des $Na^{\cdot}$-Ions (in molaren Lösungen) zu 7·34 Mol H_2O (etwas kleiner, als wir früher gefunden haben). Macht man dagegen die Hydratation des $Na^{\cdot}$-Ions in molaren

[1]) In Lösungen, welche das J'-Ion enthalten, ist merkwürdigerweise die aus der Analyse der anodischen Lösung berechnete Überführungszahl des Kations ein wenig grösser, als die aus der kathodischen abgeleitete. Bei den übrigen untersuchten Elektrolyten ist gerade das Umgekehrte der Fall, wie noch weiter gezeigt werden wird.

Lösungen gleich $x_{Na^{\cdot}} = 8$ Mol H_2O, so ist die Hydratation des J'-Ions $y_{J'} = 2{\cdot}55$ Mol H_2O (etwas mehr, als bei unseren früheren Bestimmungen, und bedeutend weniger, als REMY[1]) gefunden hat).

Versuche mit 0·1 mol. *NaJ*.

Die Versuchsergebnisse, die an 0·1 mol. *NaJ*-Lösungen auf gleiche Weise gefunden wurden, enthält die Tabelle 3 und die Übersicht der Hauptresultate derselben die Tabelle 4.

Tabelle 3. $^1/_{10}$ norm. *NaJ*.

		Anode	Kathode	Anode	Kathode
Coulometerangabe in Gramm *Ag* . . .		$0{\cdot}0796_6$	$0{\cdot}0797_4$	$0{\cdot}0797_0$	$0{\cdot}0798_0$
Coulometerangabe, umgerechnet in Gramm *J*		0·09378		0·09385	
Anodenzunahme in Gramm		$0{\cdot}0941_2$	$0{\cdot}0940_0$	$0{\cdot}0939_4$	$0{\cdot}0939_8$
Das Gewicht der Elektrodenlösung	vor dem Versuche	$25{\cdot}3388_7$	$24{\cdot}5427_5$	$24{\cdot}5937_0$	$24{\cdot}5164_6$
	nach dem Versuche	$25{\cdot}1813_2$	$24{\cdot}7096_8$	$24{\cdot}4304_6$	$24{\cdot}6727_1$
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm *NaJ* in 100 g Lösung)	vor dem Versuche	$1{\cdot}468_2$		$1{\cdot}469_4$	
	Anode	$1{\cdot}245_5$	—	$1{\cdot}236_5$	—
	Kathode	—	$1{\cdot}692_8$	—	$1{\cdot}697_0$
Das Gewicht des übergeführten *NaJ* in Gramm		$0{\cdot}0584_6$	$0{\cdot}0578_9$	$0{\cdot}0592_8$	$0{\cdot}0584_6$
Das Gewicht des übergeführten H_2O in Gramm		$0{\cdot}0990_9$	$0{\cdot}1090_4$	$0{\cdot}1039_6$	$0{\cdot}0977_9$
$1 - N$.		0·528	0·523	0·535	0·527
Ξ		0·744	0·819	0·780	0·734
Temperatur in °C		24·4		25·2	

Tabelle 4. $^1/_{10}$ norm. *NaJ* (Übersicht).

$1-N$			Ξ		
Anode	Kathode	Mittel	Anode	Kathode	Mittel
0·528	0·523	0·525	0·744	0·819	0·78
0·535	0·527	0·531	0·780	0·734	0·757
0·531	0·525	**0·528**	0·762	0·777	**0·770**

[1]) H. REMY, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **19**, Heft 2. 1927.

Die Bildung der oben erwähnten Komplexverbindung wurde in den 0·1 mol. *NaJ*-Lösungen nicht beobachtet. Die Gewichtszunahmen der Silberanoden stimmten gut mit den Coulometerangaben überein, die Gewichtsabnahmen der Kathoden konnten dagegen nicht in Betracht gezogen werden, da sich an ihnen infolge der Reduktion schwarzes, schwammiges Silber bildete, welches leicht herabfiel. Die Hydratation der Ionen $Na^{\cdot}$ und J' lässt sich nicht aus den an 0·1 mol. *NaJ*-Lösungen gewonnenen Messresultaten in Übereinstimmung mit den oben angegebenen Zahlen berechnen.

In den oben angeführten Resultaten kommen wieder zum Vorschein diejenigen Unstimmigkeiten zwischen den anodischen und kathodischen Angaben der elektrolytischen Wasserüberführung, der (wahren) Überführungszahlen des Kations und infolgedessen auch der elektrolytischen Überführung des Elektrolyten[1]), über die wir schon in unseren früheren Abhandlungen[2]) berichteten. Es wurden von uns z. B. folgende Zahlen gefunden:

Lösung	Elektrolytische Wasserüberführung Ξ		(Wahre) Überführungszahl des Kations 1 — N	
	Anode	Kathode	Anode	Kathode
2 mol. $BaCl_2$-Lösung	— 0·83[3])	— 1·68[3])	0·197	0·348
0·1 „ *HBr*- „	+ 0·64[4])	+ 1·68[4])	0·865[4])	0·869[4])
1 „ *HBr*- „	0·22	0·77	0·859	0·897
0·1 „ *HJ*- „	0·86[4])	1·85[4])	0·903[4])	0·829[4])
0·1 „ *KJ*- „	0·97[4])	1·93[4])	0·565[4])	0·517[4])
1 „ *NaJ*- „	1·65[4])	2·84[4])	0·487[4])	0·423[4])
0·1 „ *NaJ*- „	0·76[4])	0·78[4])	0·531[4])	0·525[4])

Diese Unstimmigkeiten sind nicht etwa durch die unvermeidlichen Versuchsfehler verursacht, da die einzelnen anodischen wie auch die kathodischen Resultate ziemlich gut untereinander übereinstimmen. In den 2 mol. $BaCl_2$-Lösungen differieren die Zahlenwerte beider unter-

[1]) Diese Diskrepanzen bestehen darin, dass die Zahlenwerte der genannten Grössen nicht übereinstimmen, die erhalten werden, wenn einmal die Pergamentpapiermembran der Anodenlösung angeschlossen ist und die anodische Lösung analysiert wird, und das zweite Mal, wenn die Kathodenlösung diese Membran enthält und die Analyse dieser Lösung ausgeführt wird. [2]) Siehe S. 122, Anm. 1. Vgl. auch J. Baborovský, Chemické Listy **26**, 474. 1932. [3]) Das Minus-Vorzeichen bedeutet, dass das Wasser bei der Elektrolyse infolge der Ionenhydratation der Anode und nicht der Kathode zugeführt wird. [4]) Diese Zahlen sind Mittelwerte aus den einzelnen Versuchsergebnissen.

suchten Grössen stark voneinander, dagegen ist ihre Übereinstimmung in molaren und verdünnteren Lösungen viel besser. Derselbe Fall liegt bei den *HBr*-Lösungen vor. Mit steigender Elektrolytkonzentration nehmen also die Diskrepanzen zu. Da die Elektroosmose hauptsächlich in stark verdünnten (0·05 mol. und verdünnteren) Lösungen zur Geltung kommt, können wir daraus schliessen, dass die Elektroosmose nicht die Ursache dieser Diskrepanzen sein kann. Es scheint vielmehr, als ob die Pergamentpapiermembran eine einseitige Überführung sowohl des Wassers als auch des Elektrolyten nach der Kathode zu verursache. Mit dieser Schlussfolgerung ist in guter Übereinstimmung die Erscheinung, dass der *HBr* in einer 0·1 mol. Lösung bei Gegenwart von einer Pergamentpapiermembran viel stärker an die Kathode übergeführt wird als in ihrer Abwesenheit, wie es seinerzeit A. WAGNER gefunden hat:

Die nach der Kathode übergeführte *HBr*-Menge (bezogen auf 1 Faraday Elektrizität):

Mit der Membran . . . . . . 70·3 g
Ohne Membran . . . . . . 65·1 g.

Die Pergamentpapiermembran lädt sich in Berührung mit wässerigen Lösungen sowohl von Alkali- und Erdalkalihalogeniden als auch von Halogenwasserstoffsäuren negativ auf. Sie adsorbiert also die Anionen Cl', Br', J' und verringert infolgedessen die Beweglichkeit dieser Ionen in ihren Poren[1]). Die Veränderung der Beweglichkeit einer Ionengattung muss aber die Störung der Neutralreaktion der Lösung zur Folge haben, wie es zuerst BETHE und TOROPOFF[2]) beobachteten. Diese Erscheinung wurde[3]) auch tatsächlich in den 2 mol. $BaCl_2$-Lösungen in geringer Menge gefunden, und zwar in dem Sinne, dass die Lösung an der kathodischen Seite der Membran ein wenig sauer, an der anodischen dagegen ein wenig alkalisch wird. Dass diese Erscheinung eintreten muss, lässt sich durch eine Überlegung, welche derjenigen über die DONNANschen Gleichgewichte ähnlich ist, leicht beweisen, wenn man annimmt, dass die Pergamentmembran für die Halogenionen nicht oder schwer durchlässig ist[4]). Wird aber das Anion

---

[1]) E. B. R. PRIDEAUX, Trans. Farad. Soc. **10**, 160. 1914/15; **20**, 37. 1924/25.
[2]) A. BETHE und TH. TOROPOFF, Z. physikal. Ch. **88**, 686. 1914; **89**, 597. 1915.
[3]) J. BABOROVSKÝ undO. VIKTORIN, loc. cit. [4]) Elektrolysiert man zwischen umkehrbaren (z. B. *Ag*, *AgCl*) Elektroden eine *KCl*-Lösung, welche durch eine Pergamentpapiermembran in zwei gleiche Teile geteilt wird, so sind die Mengen der einzelnen Lösungsbestandteile vor der Elektrolyse gegeben durch das Schema:

in seiner Bewegung durch die Pergamentpapiermembran verzögert, so wird sich das Kation in den Poren derselben schneller bewegen, seine Überführungszahl wächst innerhalb der Membran und infolgedessen wird auch die Überführung des Elektrolyten (KCl) nach der Kathode zu grösser. Ist das Kation stärker hydratisiert, so kann bei Gegenwart von Pergamentpapier auch mehr Wasser sich nach der Kathode bewegen, was von dem Wert der Überführungszahl des Kations und von der Grösse seiner Hydratation abhängt.

Durch diese Überlegung lässt sich aber nicht begreifen, warum bei grösseren Konzentrationen des Elektrolyten die anodischen und kathodischen Zahlenwerte sowohl der Wasser- als auch der Elektrolytüberführung so stark voneinander abweichen. Wir schliessen daher, dass da noch die Entquellung der Membran infolge des grösseren Salzgehalts der Lösung eine Rolle spielen muss. In verdünnteren Lösungen ist die Pergamentpapiermembran stärker gequollen als in konzentrierteren, ihre Poren sind infolgedessen eng. Wenn das Kation stark hydratisiert ist, so kann es geschehen, dass seine hydratisierten Teilchen nur schwer durch die engen Poren der Membran durchgehen können. In verdünnteren Lösungen wird daher die Pergamentpapiermembran nicht nur die Beweglichkeit der Anionen (infolge der Ad-

---

M

m	$K^{\cdot}$	m	$K^{\cdot}$
m	Cl'	m	Cl'
N	H_2O	N	H_2O.

Lässt man nun 1 Faraday Elektrizität durch dieses System durchgehen, so entsteht an der Kathode und verschwindet an der Anode 1 Grammion Cl', gleichzeitig werden $(1 - n)$ Grammionen $K^{\cdot}$ von der anodischen zur kathodischen Lösung übergeführt. Infolge der Undurchlässigkeit der Membran für Cl'-Ionen können keine Cl'-Ionen die Trennungswand passieren, es müssen sich folglich n Grammmoleküle Wasser zersetzen, damit die Lösung elektroneutral bleibt, so dass die Zusammensetzung der Elektrodenlösungen durch das Schema veranschaulicht wird:

M

Kathodische Lösung		Anodische Lösung	
$m + (1 - n)$	$K^{\cdot}$	$m - (1 - n)$	$K^{\cdot}$
$m + 1$	Cl'	$m - 1$	Cl'
n	$H^{\cdot}$	n	OH'
$N - n$	H_2O	$N - n$	H_2O.

Ist die Membran für die Cl'-Ionen nicht ganz undurchlässig, so entstehen weniger $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen an den Elektroden.

sorption), sondern auch die Beweglichkeit der stärker hydratisierten Kationen (infolge der stärkeren Aufquellung) vermindern. Bei grösserer Elektrolytkonzentration tritt dagegen eine teilweise Entquellung der Membran ein, die Anionen werden zwar wieder verzögert, die Kationen können nun aber die Wand leichter passieren, als es in den verdünnteren Lösungen geschah. Bei dieser letztgenannten Wirkung muss man übrigens nicht an eine mechanische Behinderung denken, sie kann auch, wie L. MICHAELIS[1]) zeigte, elektrischer Natur sein. Die kapillaren Porenkanälchen sind nämlich an ihrer inneren Oberfläche mit einer unbeweglichen Flüssigkeitsschicht bedeckt. Durch elektrostatische Anziehungskräfte zwischen der Kationenladung, der Ladung dieser Flüssigkeitsschicht und den in ihr enthaltenen Wasserdipolen werden die Kationen des Elektrolyten in ihrer Bewegung zurückgehalten, so dass in den Wandporen eine Art elektrischer Reibung entsteht, welche die Beweglichkeit der Kationen innerhalb der Membran vermindert. Bei grösseren Elektrolytkonzentrationen ist diese elektrische Reibung infolge der Membranentquellung kleiner, so dass nun eine grössere Kationenmenge durch die Wand durchgehen kann, als bei niedrigeren Konzentrationen. Sind diese Kationen (wie z. B. die $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen) stark hydratisiert, so wird bei grösseren Konzentrationen auch mehr Wasser in dieser Richtung (nach der Kathode zu) übergeführt. Einige Orientierungsversuche, die zu diesem Zweck unternommen wurden, scheinen diese Ansicht zu unterstützen.

Daraus schliessen wir, dass das Verhalten der Pergamentpapiermembranen in wässerigen Lösungen der Alkali-, Erdalkalihalogenide und der Halogenwasserstoffsäuren ziemlich kompliziert ist. In stark verdünnten Lösungen tritt die Elektroosmose in den Vordergrund. Bei allen Elektrolytkonzentrationen vermindert die Adsorption die Beweglichkeit der Anionen. Bei kleineren Elektrolytkonzentrationen wird infolge der Aufquellung der Membran auch die Beweglichkeit der Kationen herabgesetzt, bei grösseren wird dagegen infolge der teilweisen Entquellung der Membran die Beweglichkeit der Kationen vergrössert.

---

[1]) Vgl. L. MICHAELIS mit einer Reihe der Mitarbeiter: Bioch. Z. **158**, 11, 28. 1925; **159**, 370. 1925; **161**, 47. 1925; **162**, 247, 258. 1925; **164**, 23. 1925; **170**, 18. 1926; **173**, 411. 1926. J. gen. Physiol. **10**, 575, 671, 685. 1927; **11**, 147. 1928; **12**, 55, 221, 473, 487. 1928. Naturw. **14**, 33. 1926. Colloid Symposium Monograph **5**, 135. 1927.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die elektrolytische Wasserüberführung Ξ und die (wahre) Überführungszahl des Kations $(1-N)$ in molaren und 0·1 mol. NaJ-Lösungen nach der Methode von Baborovský bestimmt und folgende Zahlen im Mittel gefunden: In 1 mol. Lösung: $1-N$: 0·455, Ξ: 2·25 Mol H_2O; in 0·1 mol. Lösung: $1-N$: 0·528, Ξ: 0·77 Mol H_2O. Aus den für molare Lösungen gefundenen Messresultaten lässt sich unter Zugrundelegung der Hydratationszahl des $Na^{\cdot}$-Ions $x_{Na^{\cdot}} = 8$ Mol H_2O, die Hydratationszahl des Jodions $y_{J'} = 2·55$ Mol H_2O, und unter Zugrundelegung der Hydratationszahl des J'-Ions $y_{J'} = 2$, die Hydratation des $Na^{\cdot}$-Ions zu 7·33 Mol H_2O berechnen.

2. Die Unstimmigkeiten zwischen den Zahlenwerten der Grössen Ξ und $1-N$, welche aus der Analyse der anodischen und kathodischen Lösungen berechnet werden, erscheinen hauptsächlich in den konzentrierteren wässerigen Lösungen der untersuchten Elektrolyte (Chloride, Bromide, Jodide der Alkali- und Erdalkalimetalle und der Halogenwasserstoffsäuren HCl, HBr und HJ), und werden infolgedessen nicht durch die Elektroosmose hervorgerufen. Sie werden vielmehr dadurch verursacht, dass die Pergamentpapiermembran durch Adsorption die Beweglichkeit der Anionen herabsetzt, und dass sie bei verschiedenen Konzentrationen der Lösungen verschieden stark aufgequollen ist. In verdünnteren Lösungen sind ihre Poren infolge der stärkeren Aufquellung zu eng, so dass die stärker hydratisierten Kationen schwerer durchgehen können, in konzentrierteren tritt teilweise Entquellung der Membran ein, ihre Poren werden weiter, was zur Folge hat, dass die Kationen leichter durchgehen, und dass der Unterschied zwischen der Beweglichkeit der Kationen und Anionen in den Membranporen wächst.

Brno (Brünn), Physikal.-chem. Inst. der Böhmischen Techn. Hochschule.

Der Einfluss der Brownschen Bewegung auf die Viscosität von Suspensionen.

Von

R. Eisenschitz.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 11. 32.)

Theorie der Viscosität von Suspensionen ellipsoidischer Teilchen, die auf eine gaskinetisch nahegelegte Hypothese gegründet und im Rahmen dieser Hypothese in exakter hydrodynamischer Rechnung durchgeführt ist.

Die Frage nach der inneren Reibung von Kolloiden, die aus starren, in einer zähen Flüssigkeit suspendierten Teilchen bestehen, ist bisher noch nicht zu einer allgemein gültigen Lösung gebracht worden, da hierfür eine kinetische Theorie der Flüssigkeiten erforderlich wäre. An deren Stelle wurden vereinfachende Annahmen herangezogen, deren experimentelle Verifikation zum Teil noch aussteht.

Die grösstmögliche Vereinfachung erhält man durch die Annahme, dass man die Flüssigkeit ohne Rücksicht auf ihren molekularen Feinbau als Kontinuum behandeln darf, welches den hydrodynamischen Gleichungen genügt; die auf diese Annahme gegründete Theorie soll kurz als „hydrodynamische Theorie“ bezeichnet werden. Sie umfasst eine Berechnung der Bewegung des Teilchens und der Veränderung der Flüssigkeitsbewegung durch das Teilchen. Die gesamte Reibungswärme ergibt sich als Summe der Reibungswärme des Suspensionsmittels bei gleicher mechanischer Beanspruchung und der durch das Teilchen verursachten zusätzlichen Reibungswärme. Die Voraussetzungen der hydrodynamischen Theorie sind durch alle Erfahrungen über Strömungen von Flüssigkeiten um hinreichend grosse, feste Hindernisse gestützt; eine Grenze ihres Gültigkeitsbereichs ist (übereinstimmend mit allgemein molekulartheoretischen Erfahrungen) im ungünstigsten Falle dann zu erwarten, wenn die Teilchen so klein sind, dass sie Brownsche Bewegung ausführen[1]). Die hydrodynamische Theorie ist von Einstein[2]) für Suspensionen kugeliger Teilchen durch-

[1]) Z. B. beim Reibungswiderstand fallender Kugeln. [2]) A. Einstein, Ann. Physik 17, 549. 1905. 19, 371. 1906.

geführt worden, für ellipsoidische Teilchen wurde sie von JEFFERY[1]) so weit geführt, dass eine obere und untere Grenze der inneren Reibung angegeben werden konnte. Unter Verwendung der Ergebnisse JEFFERYs hat der Verfasser[2]) die Viscosität von Suspensionen langgestreckter Teilchen quantitativ berechnet; dabei ergibt sich:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{v}{V} \cdot \frac{1 \cdot 15}{\pi} \cdot \frac{f}{\ln 2f}; \quad (1)$$

hierin bedeuten η_0 und η die Viscosität des Suspensionsmittels bzw. der Suspension, f das Verhältnis der grossen zur kleinen Achse des ellipsoidischen Teilchens, v das Volumen der gesamten suspendierten Phase, V das Volumen der Suspension. Die Formel bezieht sich auf Untersuchung der Suspension durch ebene laminare Strömung und gilt für $f \gg 1$. Diese Formel gilt nur (wie bereits in der früheren Arbeit auseinandergesetzt wurde) für Teilchen, die keine merkliche BROWNsche Bewegung ausführen, für diese aber streng[3]).

Nun interessieren in der Kolloidchemie häufig die Viscositäten von Systemen mit lebhafter BROWNscher Bewegung. Bei diesen sind die Voraussetzungen der hydrodynamischen Theorie nicht erfüllt, da die Teilchenbewegung nicht den hydrodynamischen Gleichungen entspricht. Wir betrachten im folgenden den Grenzfall, dass die Schwankungsbewegung sehr lebhaft, also die mittlere, pro Zeiteinheit zurückgelegte Strecke gross gegen die makroskopische Strömungsgeschwindigkeit ist. Es müssen also andere Voraussetzungen gemacht werden als in den früheren Arbeiten. Hierfür behandelt man zweckmässig zwei Teilfragen gesondert: Erstens die Frage nach der Bewegung des Teilchens, zweitens die Frage nach den durch das Teilchen bewirkten Änderungen der Flüssigkeitsbewegung. Die erste Teilfrage kann ohne Schwierigkeit gelöst werden; denn die Bewegung des Teilchens muss in dem von uns angenommenen Grenzfall kleiner Geschwindigkeiten der BROWNschen Bewegung in der ruhenden Flüssigkeit beliebig nahe kommen, über welche hinreichende Kenntnisse vorliegen[4]). Bei der zweiten Teilfrage ist man aber auf eine neue Hypothese angewiesen. Vom Standpunkt der früheren Arbeit ist nun die Annahme nahegelegt, die Veränderungen der Flüssigkeitsströmung wiederum durch Ver-

[1]) G. B. JEFFERY, Pr. Roy. Soc. **102**, 161. 1922. [2]) R. EISENSCHITZ, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 78. 1931. [3]) Eine experimentelle Verifikation einzelner Ergebnisse JEFFERYs wurde von G. I. TAYLOR (Pr. Roy. Soc. **103**, 58. 1923) vorgenommen. [4]) Also muss die Richtungsverteilung im Mittel isotrop sein.

wendung der hydrodynamischen Gleichung zu berechnen. Während aber die hydrodynamische Rechnung früher auf Erfahrungen gestützt war, muss sie jetzt als noch zu prüfende Arbeitshypothese bewertet werden. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Berechnung der Viscosität auf Grund dieser Hypothese.

Nun ist bereits eine Theorie dieser Art (für stäbchenförmige Teilchen) von W. Kuhn[1]) entwickelt worden. Seiner Rechnung liegt die eben angedeutete Hypothese zugrunde; im einzelnen kann man den Ansatz Kuhns folgendermassen formulieren:

Hypothese I. Die durch das Teilchen bewirkte zusätzliche Wärmeleistung wird nach den hydrodynamischen Gleichungen entsprechend der jeweils vorliegenden Orientierung des Teilchens berechnet. Die Geschwindigkeit der unregelmässigen Schwankungsbewegung des Teilchens wird nicht in Rechnung gestellt. Es wird vielmehr angenommen, dass sich das Teilchen mit derjenigen Geschwindigkeit bewegt, die sich aus hydrodynamischer Rechnung bei der jeweils vorliegenden Orientierung ergeben würde.

Durch diese Hypothese ist die Berechnung der Viscosität wieder auf die hydrodynamischen Methoden zurückgeführt worden; die Rechnung geht ebenso vor sich wie in der konsequent durchgeführten hydrodynamischen Theorie; der Einfluss der Brownschen Bewegung kommt nur darin zum Ausdruck, dass für die mittlere Richtungsverteilung der Teilchen die isotrope Verteilung angenommen wird. Bis hierher liefert die Arbeit Kuhns einen Ansatz zur Lösung der oben gestellten Aufgabe. In der Durchführung der hydrodynamischen Rechnung wird eine weitere Hypothese gemacht, um diese Rechnung zu vereinfachen:

Hypothese II. Das stäbchenförmige Teilchen wird durch Kugeln approximiert, die miteinander starr verbunden sind. Die durch jedes Teilchen verursachte zusätzliche Reibungswärme wird aus zwei Anteilen durch Addition zusammengesetzt. Der erste Teil stellt den Einfluss jeder Kugel unter der Annahme dar, dass sie mit der Flüssigkeit frei mitschwimmt, und wird nach der Einsteinschen Formel berechnet. Der zweite Teil trägt dem Umstand Rechnung, dass jede Kugel infolge der gegenseitigen starren Verbindung nicht mit der Flüssigkeit frei mitschwimmen kann, sondern gegen sie eine Relativgeschwindigkeit hat; er hat die Bedeutung der Reibungswärme dieser Relativbewegung und wird nach der Stokesschen Formel berechnet.

[1]) W. Kuhn, Z. physikal. Ch. (A) **161**, 1. 127. 1932.

Diese Hypothese ist eine Näherung, deren Güte schlecht beurteilt werden kann und zudem überflüssig, da bereits JEFFERY den hydrodynamischen Teil der Rechnung in Strenge durchgeführt hat.

Als Ergebnis erhält KUHN die Formel:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{v}{V}\left[2{\cdot}5 + \frac{F^2}{16}\right]. \qquad (2)$$

Hier bedeutet F das Verhältnis von Länge und Durchmesser des Stäbchens. Wegen der in Hypothese II begründeten Unsicherheit kann diese Formel nicht als befriedigende Lösung unseres Problems angesehen werden[1]).

In Fortführung der ersten Arbeit wird jetzt die Berechnung der Viscosität mittels einer hydrodynamisch strengen Rechnung durchgeführt werden. Dabei soll die erste Hypothese KUHNS als Voraussetzung beibehalten werden; die Berechtigung hierfür wird zuerst durch Anwendung bekannter Ergebnisse der kinetischen Theorie untersucht.

Eine strenge Prüfung der ersten Hypothese ist nur vom Standpunkt einer kinetischen Theorie der Flüssigkeiten möglich. Da diese zur Zeit noch nicht vorliegt, muss man sich damit begnügen, als erste Näherung die kinetische Theorie der Gase heranzuziehen. Dies kann auf Grund einer Arbeit von EPSTEIN[2]) durchgeführt werden. Die in der Theorie vorkommenden statistischen Mittelwerte werden bei festgehaltener Lage und festgehaltener Orientierung des Teilchens über den Phasenraum der Gasmoleküle gebildet. Dies ist mit Sicherheit dann zulässig, wenn die mittlere Verweilzeit in einer Orientierung gross gegen die Wiederkehrzeit der Verteilung im Gas ist. Falls diese Voraussetzung nicht zutrifft, können die folgenden Ergebnisse noch nicht als völlig gesichert gelten. Die Anwendbarkeit der hydrodynamischen Rechnung überhaupt ergibt sich aus der Untersuchung, unter welchen Voraussetzungen die hydrodynamischen Gleichungen aus kinetischen Vorstellungen abgeleitet werden können. Fern von der Grenzfläche ist dies nach der elementaren kinetischen Theorie immer möglich. Die Vorgänge an der Grenzfläche lassen sich aus der Stosszahl auf das Teilchen ableiten. Die von EPSTEIN durchgeführte Berechnung der Stosszahl ergibt im Falle grosser Teilchen (Krümmungsradius der Oberfläche gross gegen freie Weglänge) Gültigkeit der hydrodynami-

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung KUHNS (loc. cit., S. 24), in welcher er die Vermutung ausspricht, dass seine Formel eher zu hohe als zu niedrige Viscosität ergeben dürfte. [2]) P. EPSTEIN, Physic. Rev. **23**, 710. 1924.

schen Gleichungen unter der Randbedingung, dass die Moleküle am Teilchen haften; diese Randbedingung wurde bei derartigen Problemen bisher immer vorausgesetzt; bei kleineren Teilchen müsste Gleitung in Rechnung gestellt werden. Im einzelnen ergibt sich aus der für die Berechnung der statistischen Mittelwerte gemachten Voraussetzung und der Anwendbarkeit der hydrodynamischen Gleichungen, dass man die durch das Teilchen bei einer bestimmten Orientierung verursachte Änderung der makroskopischen Gasbewegung nach den hydrodynamischen Gleichungen berechnen darf. Ferner kann man die Zulässigkeit des Ansatzes nachweisen, dass für die Geschwindigkeit der Teilchen ihre mittlere Geschwindigkeit eingesetzt wird; der Fehler in der Reibungswärme ist dann klein von der Grössenordnung des Massenverhältnisses Teilchen zu Gasmolekül. Aus dem Vorangehenden folgt weiterhin, dass die mittlere Geschwindigkeit bei einer bestimmten Orientierung die bei dieser Orientierung auf hydrodynamischem Wege zu berechnende Geschwindigkeit ist.

Damit ist die Hypothese I für Strömungen in Gasen und unter der angegebenen einschränkenden Voraussetzung auf Ergebnisse der kinetischen Theorie zurückgeführt. Wenn man die kinetische Theorie der Flüssigkeiten durch die der Gase approximiert, ist die Gültigkeit der Hypothese I für Flüssigkeiten wahrscheinlich gemacht. Sie soll daher der nunmehr folgenden Berechnung der Viscosität zugrunde gelegt werden[1]). Das Ergebnis dieser Rechnung — zugleich einer Prüfung der KUHNschen zweiten Hypothese — vorwegnehmend, kann Übereinstimmung zwischen der KUHNschen Formel und der neuberechneten Beziehung festgestellt werden, soweit die Grössenordnung in Frage kommt; in den Zahlenwerten ergeben sich aber beträchtliche Unterschiede.

Wir betrachten eine ebene, laminare Strömung mit den Geschwindigkeitskomponenten u', v' und w', bezogen auf ein raumfestes Koordinatensystem x', y' und z'. Fern vom Teilchen ist

$$u' = v' = 0; \qquad w' = \psi y'.$$

Das Teilchen hat die Gestalt eines gestreckten Rotationsellipsoids mit den Halbachsen a, b; $\frac{a}{b} = f > 1$. Ferner wird ein mit dem

[1]) Die weitere Fortführung der Theorie wird die Anpassung der zugrunde gelegten Hypothese an die verschiedenen Bereiche von Teilchengrössen, Temperaturen usw. umfassen. Als erstes ist die Berechnung des Einflusses der Gleitung bereits im Gange.

Teilchen verbundenes Koordinatensystem x, y und z eingeführt, in welchem die x-Achse Symmetrieachse ist. Der Winkel zwischen der x- und x'-Achse wird mit ϑ bezeichnet, der Winkel zwischen der xx'- und $x'y'$-Ebene mit φ. Hierbei ist $0 \leqq \vartheta \leqq \pi$; $0 \leqq \varphi \leqq 2\pi$.

Zur Berechnung der Viscosität geht man von dem Ausdruck Jefferys aus, der die durch das Teilchen verursachte zusätzliche Reibungswärme $\frac{dW}{dt}$ als Funktion der Teilchenorientierung darstellt [loc. cit., Gleichung (61)]:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{4\pi}{3}\eta_0 \psi^2 \left[\left(\frac{\alpha_0''}{2b^2\alpha_0'\beta_0''} + \frac{1}{2b^2\alpha_0'} - \frac{2}{\beta_0'(a^2+b^2)}\right)\sin^4\vartheta \sin^2 2\varphi + \frac{1}{b^2\alpha_0'}\cos^2\vartheta + \frac{2}{\beta_0'(a^2+b^2)}\sin^2\vartheta\right].$$

Hierin sind α_0', α_0'', β_0' und β_0'' Funktionen[1]) von a und b.

Der Mittelwert der Wärmeleistung, wenn Teilchen in isotroper Richtungsverteilung vorhanden sind, ist

$$\overline{\frac{dW}{dt}} = \frac{n}{4\pi}\int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} \frac{dW}{dt}\, d\varphi.$$

Daraus ergibt sich die innere Reibung nach der Beziehung:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \overline{\frac{dW}{dt}}\,\frac{1}{\eta_0 \psi^2 V}.$$

---

1) Die Grössen α_0', α_0'', β_0', β_0'' sind nach Jeffery [loc. cit., Gleichung (9) und (10)] durch bestimmte Integrale definiert. In der [loc. cit., Gleichung (67)] gegebenen Darstellung als Funktionen von a und b ist von seiten Jefferys ein Irrtum unterlaufen, der für kleine Werte von f das Resultat fälscht. In der ersten Arbeit des Verfassers wurde der Grenzwert dieser Funktionen für $f \gg 1$ verwendet. Für diesen Grenzwert ist der Irrtum belanglos. Neuberechnung der Integrale hat ergeben:

$$\alpha_0' = \int_0^\infty \frac{dx}{(a^2+x)^{1/2}(b^2+x)^3} = \frac{f^4}{4a^3b^2(f^2-1)^2}\left(2f^2 - 5 + \frac{3}{2f\sqrt{f^2-1}} \ln\frac{f+\sqrt{f^2-1}}{f-\sqrt{f^2-1}}\right),$$

$$\beta_0' = \int_0^\infty \frac{dx}{(a^2+x)^{3/2}(b^2+x)^2} = \frac{2f^2}{a^3b^2(f^2-1)^2}\left(1 + \frac{f^2}{2} - \frac{3f}{4\sqrt{f^2-1}} \ln\frac{f+\sqrt{f^2-1}}{f-\sqrt{f^2-1}}\right),$$

$$\alpha_0'' = \int_0^\infty \frac{x\,dx}{(a^2+x)^{1/2}(b^2+x)^3} = \frac{2f^2}{ab^2(f^2-1)^2}\left(\frac{f^2}{4} + \frac{1}{8} - \frac{4f^2-1}{16f\sqrt{f^2-1}} \ln\frac{f+\sqrt{f^2-1}}{f-\sqrt{f^2-1}}\right),$$

$$\beta_0'' = \int_0^\infty \frac{x\,dx}{(a^2+x)^{3/2}(b^2+x)^2} = \frac{2f^2}{ab^2(f^2-1)^2}\left(-\frac{3}{2} + \frac{2f^2+1}{4f\sqrt{f^2-1}} \ln\frac{f+\sqrt{f^2-1}}{f-\sqrt{f^2-1}}\right).$$

Mit Rücksicht darauf, dass

$$\frac{4\pi}{3} n a b^2 = v, \qquad \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi} \sin^5\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} \sin^2 2\varphi\, d\varphi = \frac{4}{15},$$

$$\frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi} \sin^3\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{2}{3}, \qquad \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi} \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{3}$$

und auf die angegebenen Ausdrücke für α_0', β_0', α_0'' und β_0'' erhält man schliesslich:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{v}{V}\Bigg[& \frac{6(f^2-1)^2}{5f^2\left(2f^2-5+\dfrac{3}{2f\sqrt{f^2-1}}\ln\dfrac{f+\sqrt{f^2-1}}{f-\sqrt{f^2-1}}\right)} \\ & + \frac{2(f^2-1)^2}{5f^2(f^2+1)\left(\dfrac{f^2}{2}+1+\dfrac{3f}{4\sqrt{f^2-1}}\ln\dfrac{f+\sqrt{f^2-1}}{f-\sqrt{f^2-1}}\right)} \\ & + \frac{4(f^2-1)^2\left(\dfrac{f^2}{2}+\dfrac{1}{4}-\dfrac{4f^2-1}{8f\sqrt{f^2-1}}\ln\dfrac{f+\sqrt{f^2-1}}{f-\sqrt{f^2-1}}\right)}{15f^2\left(2f^2-5+\dfrac{3}{2f\sqrt{f^2-1}}\ln\dfrac{f+\sqrt{f^2-1}}{f-\sqrt{f^2-1}}\right)\cdot\left(-\dfrac{3}{2}+\dfrac{2f^2+1}{4f\sqrt{f^2-1}}\ln\dfrac{f+\sqrt{f^2-1}}{f-\sqrt{f^2-1}}\right)}\Bigg]. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

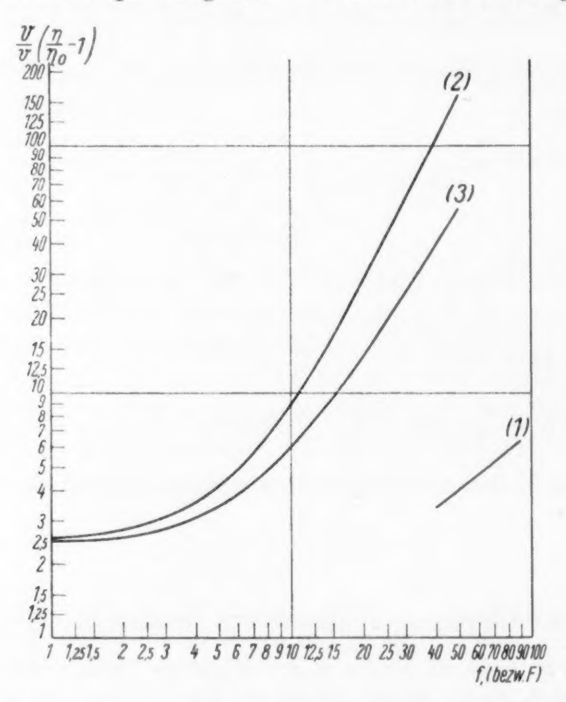
Für $f \gg 1$, also sehr langgestreckte Teilchen, geht diese Gleichung über in:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{v}{V}\cdot\frac{f^2}{15\left(\ln 2f - \dfrac{3}{2}\right)}. \qquad (3\,\mathrm{a})$$

Die durch Gleichung (3) dargestellte Abhängigkeit des Ausdrucks $\left(\frac{\eta}{\eta_0}-1\right)\frac{V}{v}$ von f ist in Kurve 3 der Figur graphisch wiedergegeben. Um einen Vergleich mit der KUHNschen Formel zu ermöglichen, wird in demselben Diagramm die durch Gleichung (2) dargestellte Funktion von F als Kurve 2 eingetragen; die so erhaltene Kurve liegt beträchtlich oberhalb der Gleichung (3) entsprechenden. Ferner wurde die Gleichung (1) entsprechende Kurve 1 für grosse f eingetragen[1]).

[1]) In der oben zitierten Anmerkung KUHNs wird darauf hingewiesen, dass der Gültigkeitsbereich von Gleichung (1) bei $f = 20$ bis 30 noch nicht erreicht wäre. Die der Fortsetzung von Gleichung (1) bei niedrigeren Werten von f entsprechende Kurve muss bei $f = 1$ in den EINSTEINschen Wert 2·5 einmünden; ihren wahrscheinlichen Verlauf kann man aus dem Diagramm abschätzen; dabei überzeugt man sich leicht, dass in der Tat das durch Gleichung (1) beschriebene Grenzgesetz erst bei recht hohen Werten von f erreicht werden dürfte. Auf die zu niedrigen Werte, die Gleichung (1) bei kleinen f liefert, kann daher keinesfalls ein Einwand gegen die ihr zugrunde liegende Theorie gegründet werden.

Gleichung (1) und (3) sind also Ergebnisse hydrodynamisch exakter Theorien, deren Gültigkeitsbereich nach den zugrunde liegenden Voraussetzungen verschieden ist. Im ersten Falle wird vorausgesetzt, dass die mittlere Richtungsverteilung der Teilchen überwiegend durch die hydrodynamischen Spannungen, im zweiten Falle überwiegend durch



die Wärmebewegung verursacht ist. Quantitativ wird der Gültigkeitsbereich der Gleichungen durch die dimensionslose Zahl[1])

$$a = \frac{\psi}{D}$$

gekennzeichnet, worin D die Diffusionskonstante der Rotationsbewegung bedeutet. a hängt im Wege über D sowohl von der Temperatur als auch von der Teilchenform und -grösse ab. Die mittlere Richtungsverteilung ist eine Funktion von a, die im Grenzfalle $a = 0$ in die isotrope Verteilung, im Grenzfalle $a = \infty$ in die hydrodynamische Rich-

1) P. Boeder, Z. Physik 75, 258. 1932. W. Kuhn, loc. cit. In der Berechnung der hydrodynamischen Richtkräfte werden in beiden Arbeiten Näherungen gemacht; die exakten, für Ellipsoide gültigen hydrodynamischen Formeln sind bisher noch nicht den Rechnungen zugrunde gelegt worden.

tungsverteilung übergeht. Daher gilt Gleichung (1) bei $\alpha = \infty$, Gleichung (3) bei $\alpha = 0$ exakt. Der Unterschied dieser beiden Gleichungen zeigt den Einfluss der BROWNschen Bewegung auf die Viscosität als Folge der geänderten mittleren Richtungsverteilung; es ergibt sich, dass sie grössenordnungsmässige Erhöhung der Viscosität zur Folge hat.

Aus der Theorie BOEDERs folgt, dass der Übergang vom Gültigkeitsbereich der einen Gleichung in den der anderen bei verhältnismässig geringen Änderungen von α stattfindet. Nach den von KUHN angegebenen Näherungsformeln für D dürfte das Übergangsgebiet bei Kolloiden im experimentell zugänglichen Bereich von Strömungsgeschwindigkeiten liegen. Die Entscheidung, welche der beiden Formeln im Einzelfall anzuwenden ist — nach Ansicht KUHNs liegen z. B. Polystyrole im Gültigkeitsbereich der Gleichung (3), Ovoglobulin möglicherweise im Bereich der Gleichung (1) — wird deshalb gerade bei Kolloiden nicht ohne weiteres gegeben werden können, sondern eine eingehendere Untersuchung erfordern.

Herrn Prof. K. HESS spreche ich für seine Unterstützung der vorliegenden Arbeit meinen ergebensten Dank aus.

Über die Abscheidung kleinster Substanzmengen an auskristallisierenden Niederschlägen.

Von

Rolf Mumbrauer.

(VII. Mitteilung über die Fällung und Adsorption kleinster Substanzmengen von O. Hahn und Mitarbeitern.)

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 3. 11. 32.)

Es wird das Verhalten kleinster Substanzmengen bei der Kristallisation relativ schwerlöslicher Substanzen untersucht und die Ergebnisse vom Standpunkt der bisherigen Kenntnisse erörtert.

Über die Abscheidung kleinster Substanzmengen — meist in Form ihrer leicht nachweisbaren radioaktiven Isotopen untersucht — an entstehenden oder vorgebildeten Niederschlägen liegt bereits eine Reihe von Untersuchungen vor. Der erste Versuch einer gesetzmässigen Erfassung der dabei beobachteten Erscheinungen führte zu der bekannten Fällungs- und Adsorptionsregel von Fajans und Paneth[1]), bei der als massgebender Faktor lediglich die Schwerlöslichkeit der aus dem adsorbierten Ion und dem entgegengesetzt geladenen Gitterion entstehenden Verbindung erkannt wurde. Spätere Untersuchungen von O. Hahn[2]) ergaben ein anderes Resultat, das in den Fällungs- und Adsorptionssätzen von O. Hahn zusammengefasst wurde. Es konnte dabei gezeigt werden, dass man bei der Abscheidung solch geringer Mengen zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden hat, den Einbau in ein Kristallgitter einerseits (Mischkristallbildung) und andererseits die adsorptive Anlagerung. Für die Verteilung der Mikrokomponente zwischen fester und flüssiger Phase bei einem Einbau derselben unter Mischkristallbildung gelang es, eine Reihe von Gesetzmässigkeiten festzustellen[3]), mit deren Hilfe eine experimentelle Abgrenzung des

---

[1]) F. Paneth und K. Horowitz, Z. physikal. Ch. **89**, 513. 1915. K. Fajans und P. Beer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3486. 1913. K. Fajans und F. Richter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 700. 1915. K. Fajans und K. v. Beckerath, Z. physikal. Ch. **97**, 478. 1921. [2]) O. Hahn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2014. 1926. Naturw. **14**, 1196. 1926. O. Hahn und L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 161. 1929. [3]) N. Riehl und H. Käding, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 180. 1930. R. Mumbrauer, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 113. 1931. V. Chlopin, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2653. 1931.

Einbaues gegenüber der adsorptiven Anlagerung möglich erscheint. Für letztere wies O. HAHN in dem Adsorptionssatz auf die ausschlaggebende Rolle der Ladung des adsorbierten Gitters hin, wonach ein Ion auch bei Schwerlöslichkeit der entstehenden Adsorptivverbindung nicht adsorbiert werden soll, wenn das Gitter eine dem Ion gleiche Aufladung erhalten hat. Weitere Untersuchungen von FAJANS und Mitarbeitern[1]) und von HAHN und IMRE[2]) haben indes gezeigt, dass auch der HAHNsche Adsorptionssatz die tatsächlich vorliegenden Verhältnisse nicht vollständig erfassen kann.

Im folgenden soll nun an Hand der Versuchsergebnisse über die Fällung kleinster Substanzmengen mit kristallisierenden Niederschlägen die Wirkung der bisher für massgebend erkannten Faktoren in einer zusammenfassenden Diskussion erörtert werden. Während die Untersuchungen von FAJANS und seinen Mitarbeitern an vorgebildeten und innerhalb der Versuchsgrenzen konstanten Oberflächen vorgenommen wurden, wird in vorliegender Arbeit das Verhalten kleinster Substanzmengen beim Ausfällen kristallisierender Salze studiert, d. h. unter Versuchsbedingungen, die dem gewöhnlichen analytischen Arbeiten entsprechen.

Versuchsbedingungen.

Bei den untersuchten Salzpaaren handelt es sich durchweg um relativ schwerlösliche Substanzen, bei denen auf Grund der Fällungsregel von FAJANS eine verhältnismässig hohe Adsorption erwartet werden konnte. Als makroskopische Komponenten dienten Silbersulfat, Silberoxalat, Silberchromat und Bleichromat, als mikroskopische Komponenten Blei und Radium in Form ihrer radioaktiven Isotopen *Th* B und *Th* X.

Bei allen Systemen wurde die Adsorption bei schneller Fällung und langsamer Kristallisation untersucht. Die Herstellung des Niederschlags bei schneller Fällung geschah durch Zusammengiessen von Lösungen des Kations (als Nitrat) und des Anions (als *K*- bzw. *Na*-Salz), deren Gehalt bekannt war. Je nach der Art des Zusammenfliessens der Reaktionsteilnehmer konnte der Niederschlag bei diesen polaren Salzen während seiner Entstehung positiv oder negativ aufgeladen werden. Zur Verstärkung dieses Effekts wurde meist mit einem Überschuss der Lösung, die die Aufladung bewirkte, gearbeitet. Die zu

[1]) K. FAJANS und ERDEY-GRUZ, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 79. 1931.

[2]) O. HAHN, Z. angew. Ch. **43**, 871. 1930. L. IMRE, Z. angew. Ch. **43**, 875. 1930.

adsorbierende Substanz (*Th* B bzw. *Th* X) befand sich stets in derjenigen Lösung, durch die die Aufladung bewirkt wurde. Bei den Versuchen, in denen die Kristallabscheidung langsam vor sich gehen sollte, wurden übersättigte Lösungen verwendet, die bei Temperaturkonstanz solange ruhig standen, bis die Übersättigung möglichst vollständig aufgehoben war.

Zur Erläuterung der folgend gegebenen Tabellen sei gesagt, dass die ausgefällte Menge des Kations der makroskopischen Komponente in Prozenten der vorhandenen äquivalenten Mengen angegeben ist, die ausgefällte Menge der mikroskopischen Komponente in Prozenten der insgesamt vorhandenen Menge.

Versuchsergebnisse.

System Silber—Blei (*Th* B)-Sulfat.

Die Versuchsbedingungen bei schneller Fällung wurden einerseits durch positive und negative Aufladung des Niederschlags, andererseits durch Änderung der Oberflächengrösse variiert. Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1. System *Ag*—*Pb* (*Th* B)-Sulfat. Schnelle Fällung bei Überschuss von SO_4-Ionen. Säurekonzentration: 0·02 norm. H_2SO_4. Raumtemperatur.

Lösungsmittel	% *Ag* gefällt	% *Pb* gefällt	% *Pb* / % *Ag*
H_2O	67·9	26·1	0·38
	59·7	27·5	0·46
	51·6	20·1	0·39
23 %ig. Alkohol	83·6	47·8	0·57
	80·3	56·7	0·71
	79·3	54·6	0·69
37 %ig. Alkohol	85·9	81·7	0·95
	93·2	90·2	0·97

Tabelle 2. System *Ag*—*Pb* (*Th* B)-Sulfat. Schnelle Fällung bei Überschuss von *Ag*-Ionen. Säurekonzentration: 0·02 norm. H_2SO_4. Raumtemperatur.

Lösungsmittel	% *Ag* gefällt	% *Pb* gefällt	% *Pb* / % *Ag*
H_2O	73·2	7·7	0·10
	69·6	10·1	0·15
	60·8	10·5	0·17
23 %ig. Alkohol	77·5	28·2	0·36
	69·8	26·3	0·38
	47·9	18·0	0·37
37 %ig. Alkohol	93·4	59·3	0·63
	89·8	54·9	0·61

Man sieht deutlich, dass bei negativer Aufladung des Niederschlags (Überschuss von SO_4-Ionen) der Betrag, in dem das *Th* B adsorbiert wird, erheblich grösser ist, als bei positiver Aufladung (Überschuss von *Ag*-Ionen) unter sonst gleichen Versuchsbedingungen. Immerhin nimmt der Betrag auch bei positiver Aufladung relativ hohe

Werte an, was mit der strengen Forderung des HAHNschen Adsorptionssatzes nicht in Einklang steht. Innerhalb der Versuche bei positiver bzw. negativer Aufladung findet bei Vergrösserung der Oberfläche und gleichzeitiger Vergrösserung der Kristallisationsgeschwindigkeit (durch Verwendung von alkoholischen Lösungen) eine Erhöhung der Adsorption statt.

Es war daher zu erwarten, dass bei langsamer Kristallabscheidung die Adsorption zurückgehen würde. Die in Tabelle 3 zusammengestellten Versuche über langsame Kristallisation aus übersättigter Lösung bestätigen diese Annahme. Die hierbei adsorbierte Menge ist praktisch zu vernachlässigen[1]).

Tabelle 3. System *Ag*—*Pb* (*Th* B)-Sulfat. Langsame Kristallisation aus 1 norm. HNO_3. Raumtemperatur.

% *Ag* gefällt	% *Pb* gefällt	% *Pb* / % *Ag*
18·0	0·1	
22·7	0·1	
27·0	0·1	< 0·01
32·9	0·2	
33·7	0·1	

System Silber—Radium (*Th* X)-Sulfat.

Qualitativ ergeben die Untersuchungen bei diesem System dasselbe Bild, wie bei dem vorherigen. Auch hier ist wie im Falle des Bleies auch an der positiv geladenen Oberfläche eine beträchtliche Adsorption der *Ra*-Ionen zu beobachten. Andererseits zeigen die Ergebnisse bei schneller Fällung aus alkoholischer Lösung (siehe Tabelle 4), dass die positive Aufladung des Niederschlags offenbar eine etwas stärkere Desorption bewirkt, als dies beim Blei der Fall ist, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen.

---

[1]) Ausser dem Einfluss der Kristallisationsgeschwindigkeit liegt bei diesen Versuchen auch eine stärkere Verdrängungsmöglichkeit durch Erhöhung der *H*-Ionenkonzentration vor. Der Einfluss derselben ist vermutlich auf eine bevorzugte Adsorbierbarkeit der *H*-Ionen mit kleinem Ionenradius gegenüber den grossen *Pb*-Ionen zurückzuführen. Die Adsorption von *H*-Ionen und der Einfluss auf die Adsorption anderer Fremdionen wurde bereits von FAJANS untersucht (vgl. K. FAJANS und ERDEY-GRUZ, loc. cit.). Es sei hier erwähnt, dass auch bei geringer *H*-Ionenkonzentration (0·02 norm., entsprechend den Versuchen über schnelle Fällung) infolge langsamer Kristallabscheidung ein Rückgang der Adsorption beobachtet wurde.

Tabelle 4. System *Ag—Ra* (*Th* X)-Sulfat. Schnelle Fällung bei Raumtemperatur. Säurekonzentration: 0·02 norm. H_2SO_4. Lösungsmittel 37 % iger Alkohol.

Versuchsbedingung	% *Ag* gefällt	% *Ra* gefällt	% *Ra* / % *Ag*
Überschuss von SO_4-Ionen	92·2	82·7	0·90
	90·5	89·9	0·99
	82·8	89·8	1·08
Überschuss von *Ag*-Ionen	83·7	23·1	0·28
	91·8	18·2	0·20
	93·6	22·1	0·28

Entsprechend den Ergebnissen bei der Adsorption von Blei kann man auch bei der von Radium als Adsorptiv die Adsorption durch Verlangsamen der Kristallisation und durch Anwendung höherer *H*-Ionenkonzentration nahezu vollständig zurückdrängen (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5. System *Ag—Ra* (*Th* X)-Sulfat. Langsame Kristallisation aus 1 norm. HNO_3. Raumtemperatur.

% *Ag* gefällt	% *Ra* gefällt	% *Ra* / % *Ag*
23·8	< 0·1	
30·1	0·1	
35·8	0·4	< 0·01
46·7	0·1	
52·7	0·2	

System Silber—Blei (*Th* B)-Oxalat.

Die Versuche zeigen bei diesem System qualitativ dasselbe Ergebnis wie die mit Silbersulfat, Rückgang der Adsorption bei positiver

Tabelle 6. System *Ag—Pb* (*Th* B)-Oxalat. Säurekonzentration: 0·5 norm. HNO_3. Raumtemperatur.

Versuchsbedingung	% *Ag* gefällt	% *Pb* gefällt	% *Pb* / % *Ag*
Schnelle Fällung, Überschuss von C_2O_4-Ionen	87·0	62·8	0·72
	89·8	58·9	0·66
	89·5	55·5	0·62
Schnelle Fällung, Überschuss von *Ag*-Ionen	94·6	17·9	0·19
	88·5	11·8	0·12
	99·9	9·0	0·09
Langsame Kristallisation	36·8	2·6	
	49·4	1·9	
	66·2	3·0	< 0·1
	72·2	3·1	

Aufladung und bei langsamer Kristallisation (siehe Tabelle 6). Bemerkenswert ist der hohe Betrag bei relativ hoher Säurekonzentration (0·5 norm. HNO_3).

System Silber—Radium (*Th* X)-Oxalat.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit Blei ist hier auch bei schneller Fällung unter sonst gleichen Bedingungen keine merkliche Adsorption zu verzeichnen (siehe Tabelle 7), wenngleich die Löslichkeiten von Blei- und Radiumoxalat in 0·5 norm. HNO_3 von der gleichen Grössenordnung sein dürften.

Tabelle 7. System *Ag*—*Ra* (*Th* X)-Oxalat. Säurekonzentration: 0·5 norm. HNO_3. Raumtemperatur.

Versuchsbedingung	% *Ag* gefällt	% *Pb* gefällt	% *Pb* / % *Ag*
Schnelle Fällung, Überschuss von C_2O_4-Ionen	86·2 89·0	0·4 0·4	<0·01
Schnelle Fällung, Überschuss von *Ag*-Ionen	99·8 99·9	0·4 0·3	<0·01
Langsame Kristallisation	60·8 69·8 75·1	0 0 0	0

System Silber—Radium (*Th* X)-Chromat[1]).

Die über dieses System angestellten Versuche sind von besonderem Interesse in bezug auf das nachfolgende System *Ag*—*Pb*-Chromat. In qualitativer Hinsicht ergibt sich das gleiche wie bei den bisherigen (siehe Tabelle 8). Die Unterschiede zwischen positiver und negativer Aufladung, ferner der Adsorptionsrückgang bei langsamer Kristallisation sind stark ausgeprägt.

Tabelle 8. System *Ag*—*Ra* (*Th* X)-Chromat. Säurekonzentration: 0·02 norm. HNO_3.

Versuchsbedingung	Versuchstemperatur	% *Ag* gefällt	% *Ra* gefällt	% *Ra* / % *Ag*
Schnelle Fällung, Überschuss von Chromationen	Raumtemperatur	84·7 87·7 88·5	51·7 60·5 56·8	0·61 0·69 0·64[2])

[1]) Die Ergebnisse über dieses System sowie über Silberchromat mit *Th* B sind bereits an anderer Stelle veröffentlicht worden (O. Hahn, Ber. Berl. Akad. **30**, 547. 1930). [2]) Bei diesem Versuch wurden nur äquimolekulare Mengen *Ag* und CrO_4

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Versuchsbedingung	Versuchstemperatur	% Ag gefällt	% Ra gefällt	$\frac{\% Ra}{\% Ag}$
Schnelle Fällung, Überschuss von Silberionen	Raumtemperatur	84·7	5·1	0·06
		92·7	3·6	0·04
		88·7	39·5	0·45[1]
Langsame Kristallisation	0° C	15·7	0·2	
		20·7	0·1	
		29·9	< 0·1	< 0·01
		31·5	0·8	
		71·7	0·3	
		75·3	0·2	

System Silber—Blei (*Th* B)-Chromat.

Bei diesem System beobachtet man etwas prinzipiell anderes, als bei den bisher untersuchten. Schon die langsame Kristallisation aus 0·02 norm. HNO_3 lässt dies deutlich erkennen. Es ergibt sich dabei, dass das Blei in den Kristallen des Silberchromats stets angereichert wird. Wenn es sich bei diesem System um dieselbe adsorptive Anlagerung wie bei den vorhergehenden handelte, so wäre unter identischen Versuchsbedingungen ungefähr das gleiche Resultat wie bei *Ag*—*Ra*-Chromat zu erwarten gewesen, da das Verhalten von Blei- und Radiumionen nach den Untersuchungen über langsame Kristallisation bei den anderen Systemen ziemlich gleich ist. Da sich hier jedoch experimentell ein so enorm grosser Unterschied gegenüber den anderen zeigte, lag es nahe anzunehmen, dass es sich hierbei um eine andere

Tabelle 9. System *Ag*—*Pb* (*Th* B)-Chromat. Langsame Kristallisation. Temperatur: 0° C. Säurekonzentration: 0·02 norm. HNO_3.

% Ag gefällt	% Pb gefällt	D
27·4	27·5	1·01
28·4	34·5	1·33
30·2	38·6	1·45
34·5	37·5	1·14
60·8	68·2	1·38
62·3	68·2	1·30
70·0	78·2	1·54
71·1	79·8	1·61
72·5	79·7	1·50

zusammengegeben, also kein direkter Überschuss wie bei den anderen Versuchen, auch war infolge der Verwendung konzentrierterer Lösungen der Niederschlag wahrscheinlich oberflächenreicher. [1]) Vgl. Anm. 2, S. 147.

Art der Abscheidung handelt, eventuell um einen Einbau unter Mischkristallbildung. Es war somit nötig festzustellen, ob die Verteilung des Bleies zwischen Kristall und Lösung dem NERNST-BERTHELOTschen Verteilungssatz gemäss erfolgt (Konstanz des Faktors *D*), wie sie für die langsame Kristallisation aus übersättigter Lösung bei Mischkristallsystemen beobachtet wird[1]). Die in Tabelle 9 zusammengestellten Experimente ergaben die für Mischkristallbildung verlangte Konstanz des Faktors *D*.

Auch die bei Adsorptionssystemen massgebende Aufladung des Niederschlags bei schneller Fällung verursacht bei diesem System keinen merklichen Unterschied (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10. System *Ag*—*Pb* (*Th* B)-Chromat. Schnelle Fällung bei Raumtemperatur. Säurekonzentration: 0·02 norm. HNO_3.

Versuchsbedingung	% *Ag* gefällt	% *Pb* gefällt	% *Pb* / % *Ag*
Überschuss von Chromationen	75·4	99·0	1·31
	75·8	98·9	1·30
	78·3	99·4	1·27
Überschuss von Silberionen	75·7	99·5	1·31
	75·4	99·7	1·32
	79·3	99·6	1·26

Bei der Verwendung makroskopischer Mengen Blei ist bisher noch keinerlei Mischkristallbildung mit *Ag*-Chromat festgestellt worden. Der sich nach den vorliegenden Versuchen ergebende mischkristallartige Einbau ist insofern interessant, als hier augenscheinlich eine Vertretbarkeit einwertiger *Ag*-Ionen durch zweiwertige *Pb*-Ionen vorliegen. Die gleiche Erscheinung hat O. HAHN bereits bei der Kristallisation von wasserfreien Alkalisulfaten mit mikroskopischen Mengen von Blei (*Th* B) beobachten können.

System Blei—Radium (*Th* X)-Chromat.

Im Anschluss an das so verschiedene Verhalten von Blei und Radium bei der Abscheidung mit Silberchromat war es von Interesse festzustellen, wie sich das Radium bei einer Fällung mit Bleichromat verhält. Die Versuche ergaben das typische Ergebnis aller Adsorptionssysteme, Rückgang der Adsorption bei positiver Aufladung und langsamer Kristallisation (siehe Tabelle 11)[2]).

---

[1]) R. MUMBRAUER, loc. cit. [2]) Eine Abscheidung des *Ra* unter Mischkristallbildung wäre vielleicht zu erwarten, wenn das Bleichromat in seiner rhom-

Tabelle 11. System *Pb*—*Ra* (*Th* X)-Chromat.

Versuchsbedingung	Säure-konzen-tration	Versuchs-temperatur	% *Pb* gefällt	% *Ra* gefällt	$\frac{\% Ra}{\% Pb}$
Schnelle Fällung, Überschuss von Chromationen	0·02 norm. HNO_3	Raum-temperatur	99·0	77·7	0·78
			99·0	83·7	0·84
Schnelle Fällung, Überschuss von Silberionen			97·4	25·2	0·26
			97·7	16·8	0·17
Langsame Kristallisation	0·5 norm. *HCl*	0° C	36·5	0·7	
			69·2	1·3	$<$ 0·02
			73·8	1·6	

Erörterung der Versuchsergebnisse.

Im folgenden mögen die Versuchsresultate an Hand einiger für die adsorptive Anlagerung massgebenden Faktoren diskutiert werden.

Innerhalb der einzelnen Systeme treten hauptsächlich zwei Einflüsse deutlich hervor, die Aufladung und die Kristallisationsgeschwindigkeit nebst den hiermit zusammenhängenden Oberflächenausbildung. Beide Faktoren basieren auf der Verdrängungsmöglichkeit der gitterfremden durch gleichgeladene gittereigene Ionen während des Wachstums der Kristalle. Solange ein Überschuss der entgegengesetzt geladenen Ionen in der Lösung und somit auch in der jeweils bestehenden Grenzschicht vorhanden ist, können beide Ionenarten über die Stufe der Dehydratation hinweg leicht an der Gitteroberfläche fixiert werden. Beim Übergang zu einer Fällung, bei der sich die dem Fremdion gleichgeladenen gittereigenen Ionen im Überschuss befinden, nimmt die Möglichkeit, dass das Fremdion an entgegengesetzt geladenen Gitterionen adsorbiert wird, ständig ab, d. h. die Adsorption der Fremdionen wird hierbei infolge der bevorzugten Anlagerung der gittereigenen Ionen zurückgedrängt. Für den Betrag, in dem eine Verdrängung durch gittereigene Ionen stattfinden kann, ist innerhalb der einzelnen Systeme die Kristallisationsgeschwindigkeit von ausschlaggebender Bedeutung. Je langsamer der Kristall wächst, um so länger ist die

---

bischen Modifikation gefällt würde (entsprechend der Mischkristallbildung von Blei- und Barium- bzw. Radiumsulfat). Unter den hier vorliegenden Bedingungen bildet sich jedoch höchstwahrscheinlich die monokline Modifikation, da die rhombische nur unter besonderen Fällungsbedingungen zu erhalten ist (vgl. T. Quittner, J. Sapgir und N. Rassudowa, Z. anorg. Ch. **204**, 315. 1932. H. Wagner, R. Haug und M. Zipfel, Z. anorg. Ch. **208**, 249. 1932).

jeweilige Grenzschicht mit der umgebenden Lösung in Berührung und um so mehr besteht die Möglichkeit, dass die in der Grenzschicht befindlichen Fremdionen durch gittereigene Ionen wieder in die Lösung zurückgedrängt werden. Im umgekehrten Falle muss ein immer stärker werdendes „Mitreissen“ resultieren. Entsprechend dieser Auffassung besteht die Beobachtung, dass bei den hier untersuchten Systemen durch gleichnamige Aufladung und durch Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit eine mehr oder minder weitgehende Desorption bewirkt wird[1]).

Beim Vergleich der Adsorption verschiedener Fremdionen an dem gleichen Gitter muss eine Reihe von Faktoren berücksichtigt werden, deren vermutliche Wirkungsweise bereits von FAJANS und GRUZ[2]) erörtert wurde. Es sind dies:

a) Die relative Ionengrösse; je grösser die zu adsorbierenden Ionen sind, desto mehr macht sich die Abstossung durch gleichgeladene Ionen am Gitter bemerkbar, d. h. desto kleiner wird die Adsorption. Bei den hier behandelten Systemen stuft sich die Ionengrösse in der Reihe Silber $<$ Blei $<$ Radium ab.

b) Die Löslichkeit der Adsorptivverbindung; je schwerer löslich dieselbe ist, desto leichter erfolgt die Fixierung des Ions am Gitter[3]).

c) Die Polarisationserscheinungen; je grösser der polarisierende Einfluss der Adsorptivionen auf die entgegengesetzt geladenen gittereigenen Ionen ist, desto stärker ist das Anlagerungsbestreben. Für die Grösse der polarisierenden Wirkung von Ionen gleichen Bautyps gilt annäherungsweise die Beziehung: $\frac{\text{Ionenladung}}{\text{Quadrat des Ionenradius}}$ [4]). Für Ionen verschiedenen Bautyps gilt allgemein, dass die nicht edelgasähnlichen Ionen der Nebenreihen eine stärker polarisierende Wirkung ausüben, als die Ionen der analogen Hauptreihen bei annähernd gleichem Ionenradius. In bezug auf die hier zu betrachtenden Ionen

---

[1]) Der Einfluss der H-Ionenkonzentration wurde bereits an Hand der Versuchsergebnisse bei dem System *Ag—Pb*-Sulfat erwähnt (siehe S. 145). [2]) K. FAJANS und ERDEY-GRUZ, loc. cit. [3]) Es sei hier besonders auf die aufschlussreichen Untersuchungen von L. IMRE hingewiesen, dem es durch Versuche über die zeitabhängige Änderung der Adsorption an vorgebildeten Oberflächen gelang, auch in quantitativer Hinsicht die Kinetik der Adsorptionsvorgänge zu erfassen. Unter anderem weisen seine Beobachtungen auf den ausschlaggebenden Einfluss der Löslichkeit der entstehenden Adsorptivverbindung für die Fixierung von Fremdionen an einem Kristallgitter hin (Z. physikal. Ch. (A) **146**, 41. 1930; **153**, 127, 262. 1931).
[4]) V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VII, S. 60. 1926.

folgt demgemäss, dass das Anlagerungsbestreben des kleineren und edelgasunähnlichen *Pb* stärker ist, als das des grösseren und edelgasähnlichen *Ra*.

Die angeführten Faktoren können selbstverständlich nur rein qualitativ in ihrer vermutlichen Einwirkung auf die adsorptive Anlagerung zu einer Erklärung der Beobachtungen herbeigezogen werden.

Ziemlich einfach liegen die Verhältnisse bei der Adsorption von *Pb* und *Ra* an Silberoxalat[1]) (vgl. Tabelle 7 und 8). Die Löslichkeiten von *Pb*- und *Ra*-Oxalat in 0·5 norm. HNO_3 dürften ungefähr gleicher Grösse sein. Der zu erwartende Einfluss der Ionengrösse ($Pb < Ra$) sowie der Polarisationseigenschaften wird durch die Versuchsresultate bestätigt. Die Adsorption des nichtedelgasähnlichen *Pb* nimmt ziemlich hohe Werte an und wird auch bei positiver Aufladung nur zum Teil zurückgedrängt, während die Adsorption des edelgasähnlichen und grösseren *Ra* auch schon bei negativer Aufladung zu vernachlässigen ist.

Bei der adsorptiven Anlagerung des *Pb* und des *Ra* an Silbersulfat liegen die Verhältnisse anders als bei dem Silberoxalat. Einerseits ist hier der Betrag, zu dem das grössere und edelgasähnliche *Ra* bei negativer Aufladung adsorbiert wird, gleich dem des *Pb*-Ions, und andererseits wird die Adsorption des *Ra* bei positiver Aufladung weiter zurückgedrängt als die des *Pb* (vgl. Tabelle 1 und 2 mit Tabelle 5).

Eine Erklärung dieser Erscheinungen ist vielleicht mit Hilfe folgender Überlegungen möglich.

Der Einfluss der Polarisationseigenschaften und der Ionengrösse sollten sich hier in ähnlicher Weise bemerkbar machen wie bei *Ag*-Oxalat als Adsorbens. Während jedoch bei dem letzteren die Löslichkeiten der entstehenden Adsorptivverbindungen *Pb*- und *Ra*-Oxalat in 0·5 norm. HNO_3 vermutlich nicht sehr verschieden und relativ gross angenommen werden können, ist dies beim Silbersulfat als Adsorbens nicht der Fall. Durch die enorme Schwerlöslichkeit des *Ra*-Sulfats gegenüber dem $PbSO_4$ wird die an Hand der übrigen Faktoren zu erwartende bevorzugte Anlagerung des *Pb* zum Teil wettgemacht. Bei der Fällung mit einem Überschuss von SO_4-Ionen erreicht demgemäss die Adsorption von *Ra* denselben Betrag wie die von *Pb*. Beim Übergang zu einer Fällung mit Kationenüberschuss werden sich die Unter-

[1]) Es sei darauf hingewiesen, dass bei den zum Vergleich herbeigezogenen Tabellen die entsprechenden Versuche stets unter identischen Versuchsbedingungen ausgeführt wurden.

schiede in den Polarisationseigenschaften und der Ionengrösse bei dem Bestreben der verschiedenen Kationen, sich an die in der Minderzahl vorhandenen Anionen anzulagern, in steigendem Masse bemerkbar machen. Es werden also im Falle einer positiven Aufladung diese Faktoren gegenüber dem Einfluss der Löslichkeit eine grössere Rolle spielen als bei negativer Aufladung. Es dürfte somit auch die experimentell festgestellte stärkere Desorption des *Ra* gegenüber dem *Pb* beim Übergang von negativer zu positiver Aufladung verständlich sein.

Aus einer ähnlichen Betrachtung heraus lassen sich vielleicht die Versuchsergebnisse bei einem Vergleich der Adsorption von *Ra* an *Ag*-Chromat und an *Pb*-Chromat verstehen (siehe Tabelle 9 und 12). Der Adsorptionsrückgang beim Übergang von negativer zu positiver Aufladung ist beim *Ag*-Chromat erheblich stärker als beim *Pb*-Chromat. Diese Beobachtung lässt sich durch die Annahme eines dominierenden Einflusses der Ionengrösse verstehen, aus dem heraus die *Ag*-Ionen stärker verdrängend wirken müssen als die *Pb*-Ionen.

Für *Ag*-Chromat als Adsorbens lässt sich ein Vergleich der Anlagerung von *Ra* mit der von *Pb* nicht durchführen, da für das letztere anscheinend ein mischkristallartiger Einbau der Mikrokomponente vorliegt. Während bei allen anderen Systemen durch positive Aufladung bei schneller Fällung und durch langsame Kristallabscheidung eine weitgehende Desorption bewirkt wird, ist dies bei der Anlagerung von *Pb* an *Ag*-Chromat nicht der Fall (siehe Tabelle 9 und 10).

Es ist bemerkenswert, dass sich nach der Untersuchungsmethode von Fajans[1]) (Anlagerung an vorgebildeten Niederschlägen) diese Mischkristallbildung nicht feststellen lässt. Es zeigt sich dabei, dass das *Pb* sowohl am „Äquivalentkörper" des *Ag*-Chromats als auch an dem des *Ag*-Oxalats zu sehr hohem Betrag angelagert wird, und dass der Zusatz von *Ag*-Ionen zur Elektrolytlösung in beiden Fällen eine qualitativ ähnliche, starke Desorption bewirkt, während nach den hier vorliegenden Beobachtungen bei *Ag*-Chromat ein mischkristallartiger Einbau und bei *Ag*-Oxalat eine rein adsorptive Anlagerung vorliegt. Eine Unterscheidung in der Art der Abscheidung kann demgemäss nach den Versuchen von Fajans nicht vollzogen werden. Die von O. Hahn gezogene Abgrenzung zwischen Mischkristallbildung, auch wenn diese nicht durch gewöhnliche Isomorphiebeziehungen zu deuten ist, und adsorptiver Abscheidung erscheinen jedoch sowohl durch das hier gebrachte Versuchsmaterial als auch durch frühere Beobachtungen notwendig und berechtigt. Im Falle eines mischkristallartigen Einbaues findet offenbar eine orientierte Einlagerung der Fremdionen in das Gitter des wachsenden Kristalls statt, die weitgehend unabhängig von den Versuchsbedingungen bzw. den für die Adsorption massgebenden Verdrängungsmöglichkeiten ist. Indessen wird der Betrag, in dem die Fremdionen bei Mischkristallbildung von dem Gitter aufgenommen werden,

[1]) K. Fajans und Erdey-Gruz, loc. cit.

sicherlich auch durch die für die Adsorbierbarkeit massgebenden Faktoren beeinflusst werden.

Es sei im Zusammenhang hiermit besonders auf die unlängst veröffentlichten Beobachtungen von L. IMRE[1]) verwiesen, nach denen auf Grund von Versuchen über die Temperaturabhängigkeit der Anlagerung von *Pb* und *Ra* (Mischkristallbildung) einerseits und von *Ac* (Adsorption) andererseits an *Ba*-Sulfat als Adsorbens gleichfalls eine gegenseitige Abgrenzung beider Abscheidungsarten berechtigt ist.

Zusammenfassung.

Es erweist sich, dass die adsorptive Mitfällung gitterfremder Ionen an auskristallisierenden Niederschlägen weitgehend durch die Verdrängungsmöglichkeit durch gittereigene Ionen bestimmt wird. Die hierfür massgebenden Faktoren sind die Kristallisationsgeschwindigkeit, die Löslichkeit der Adsorptivverbindung, die Ionengrösse und die polarisierenden Eigenschaften der zu adsorbierenden Fremdionen.

Im Falle sehr schwerlöslicher Adsorptivverbindungen und für Ionen mit stark polarisierenden Eigenschaften kann auch über die Forderungen des HAHNschen Adsorptionssatzes hinweg bei gleichnamiger Aufladung des Niederschlags eine Adsorption der Fremdionen stattfinden.

Auf die Berechtigung der von O. HAHN vollzogenen Abgrenzung des mischkristallartigen Einbaues gegenüber der adsorptiven Anlagerung bei der Mitfällung kleinster Substanzmengen an kristallisierenden Niederschlägen wird an Hand des hier gebrachten Versuchsmaterials hingewiesen.

Herrn Prof. HAHN möchte ich für die Anregung und Unterstützung bei der Durchführung vorliegender Arbeit herzlichst danken.

---

[1]) L. IMRE, Z. Elektrochem. **38**, 535. 1932.

Bücherschau.

Jahrbuch der Organischen Chemie, von Prof. Dr. Julius Schmidt. XVII. Jahrgang. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1930. XVI und 300 Seiten. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1931. Geh. M. 30.—, geb. M. 33.—.

Mit diesem und dem folgenden Band hat die Sammlung wieder den unmittelbaren Anschluss an die jeweilige Berichtsperiode erreicht. Das erste, was Referent als grossen Vorzug dieses Stückes hervorzuheben hätte: er ist nicht erheblich umfangreicher geworden (Berichtsjahr 1926: 256 Seiten). Das war nur dadurch möglich, dass der Verfasser sich wie früher hauptsächlich auf die rein organisch-chemischen Ergebnisse beschränkt und man sollte ihm dafür dankbar sein. So genügen für die Kapitel: analytische Methoden, Stereochemie, physikalische Eigenschaften 24 Seiten. Darunter findet sich ein klarer Abriss über den Raman-Effekt und seine Bedeutung sowie neues über den Parachor.

Ergebnisse physikalischer Methoden werden natürlich ausserdem bei den einzelnen Stoffklassen behandelt. Das Jahr war reich an wichtigen Resultaten. Von der Darstellung z. B. des freien Äthyls, über die Entdeckung des Di-penta-erythrits als Begleitstoff des Penta-erythrits, hochpolymere Verbindungen, Cyclopropan als neues Narkotikum, über die Di-en-synthesen mit Polyenen, Vorarbeiten zur Isolierung des Vitamins *D*, die diagnostischen Erfolge mit Jodpyridonderivaten in der Therapie der Nieren und der Harnwege zum Progynon liest man sich mit Vergnügen schon durch das Inhaltsverzeichnis. Natürlich liegt der Hauptwert eines solchen Jahrbuches nicht in der Darstellung von Forschungsergebnissen, die jedem Fachgenossen ohnehin bekannt sind. Seine Aufgabe besteht nicht zuletzt darin, auch solche Resultate hervorzuheben, die nicht im Brennpunkt des mit den einzelnen Schulen sich abwandelnden wissenschaftlichen Interesses stehen. Es muss anerkannt werden, dass Verfasser sich in dieser Hinsicht der hohen Pflicht des objektiven Berichterstatters keineswegs entzieht. Doch mag, da Ref. im Berichtsjahr nicht selbst in Frage stand, die Anregung erlaubt sein, dass dem organischen Polymorphismus künftig etwas mehr Aufmerksamkeit geschenkt werde. Es sind 1930 nicht nur einschlägige Arbeiten über die cis-Zimtsäure und den Rohrzucker erschienen. So hat, um nur ein Beispiel zu nennen, van Alphen, der im Autorenregister sonst mit drei Seitenzahlen bedacht ist, in diesem Jahı gerade seine schönen Untersuchungen über die Dinitroanisole mit ihrer interessanten Vorgeschichte begonnen, erst seine späteren Arbeiten werden im nächsten Bande (siehe unten) behandelt. Vielleicht wäre ein Stichwort Polymorphismus auch keine gar zu grosse Belastung des Registers, dessen Mangel an geeigneten Sammelzitaten der literarisch viel erfahrene Verfasser auch sonst sicher mit leichter Mühe beheben könnte.

C. Weygand.

Jahrbuch der Organischen Chemie, von Prof. Dr. Julius Schmidt. XVIII. Jahrgang. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1931. Vorwort, XVII und 345 Seiten. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1932. Geh. M. 36.—, geb. M. 39.—.

Julius Schmidt stellt sich in diesem Jahrgang seinem Leserkreis als Jubilar vor. Seit dem Erscheinen des ersten Bandes im Jahre 1908 sind 25 Jahre verstrichen. Dass der neueste Band nicht die Ziffer XXV trägt, erklärt sich daraus,

dass die Berichtsperiode 1914 bis 1922 aus verschiedenen Gründen nicht mehr nachgeholt werden konnte. Referent darf als einer, der in dieser Zeitschrift schon mehrfach zu dem Lebenswerk des 60jährigen das Wort nehmen durfte, den Wunsch aussprechen, dass uns noch eine sehr lange Reihe weiterer Jahresberichte erfreuen möchte. Über den Umfang von nunmehr 345 Seiten darf bei einem Jubelband nicht geklagt werden. Das Referat über ein sich selbst so treu bleibendes Jahrbuch muss sich dem durch das Werk selbst diktierten Schema fügen: Diesmal umfasst der allgemeine Teil nur 17 Seiten. Hervorzuheben wäre der Absatz über die Kritik an den Superpositionsregeln bei der optischen Drehung durch K. Freudenberg und W. Kuhn. Man findet dann z. B. die Hochdruckreduktionen von Fettstoffen, eines der glänzendsten präparativen Ergebnisse des Jahres, durch welches bekanntlich die höhermolekularen Paraffinalkohole mit einem Male zu Handelsprodukten geworden sind, die Aufklärung der Natur von Grignard-Lösungen (Schlenck), an methodischem z. B. die Darstellung von wasserfreien Alkoholen mit Ameisensäureestern (Adikes) und die neue des nach Pechmann (wie mancher einwandfreie Experimentator zugegeben hat) sehr schlecht zu erhaltenden Phenylglyoxals (Henze), man nimmt etwa vom sicheren Ende der optischen Aktivität des Diazobernsteinsäureesters Kenntnis (Weissberger) und liest von der ersten Synthese der Cellobiose (Helferich und Bredereck). Hierzu mag ein Wort gestattet sein. Schon vor beinahe 40 Jahren hat V. Goldschmidt betont, dass die Untersuchung von aus dem unterkühlten Schmelzfluss erstarrenden Substanzen mittels des Mikroskopes wertvolle Ergebnisse liefert. In der Arbeit von Helferich und Bredereck ist aber die Identität des künstlichen Heptacetyl-methyl-cellobiosids nicht nur „nach einigen Löslichkeitseigenschaften, nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkten", sondern gerade nach der Goldschmidtschen Methode sichergestellt worden, worauf man einen Hinweis vermisst. Das Ergebnis der Forschungsarbeit im Jahre 1931 gipfelt wohl in der Reindarstellung des Vitamins *D* durch Windaus, Linsert und die I. G. Farbenindustrie. Gerade im Vitaminkapitel bewährt Verfasser sein durch 25jährige Übung erworbenes sicheres Gefühl für das endgültige oder nicht endgültige. Der vorsichtige Schlusssatz des Berichts über die Angaben von O. Rygh, die nahe chemische Beziehung des Vitamins *C* zum Narkotin betreffend, war anscheinend von berechtigtem Zweifel diktiert. Die neuen Polymorphieuntersuchungen von van Alphen sind diesmal gebührend gewürdigt, doch, um wieder nur ein Beispiel zu geben, die Arbeit von Philips und Mumford (J. chem. Soc. London **1931**, 1732) hätte vielleicht gleicherweise Berücksichtigung verdient.

Referent ist sich darüber klar, dass jeder Autor dem ihm besonders am Herzen liegenden Gebiet im Schmidtschen Jahrbuch soviel Raum wie möglich gegönnt wissen möchte. Er übt nur seine Referentenpflicht und schliesst mit dem Wunsch, dass Julius Schmidts Buch seine „unbestrittene Geltung in Kreisen der Chemiker, in Wissenschaft und Technik, in Bibliotheken usw. nicht nur in Deutschland sondern auf dem ganzen Erdenrund" von Jahr zu Jahr befestigen und steigern möchte.

C. Weygand.

Die ferromagnetischen Legierungen, von W. S. Messkin und A. Kussmann. 418 Seiten. Julius Springer, Berlin 1932. Preis geb. M. 44.50.

Die Verfasser haben sich die Aufgabe gestellt, unsere heutigen Kenntnisse über die Eigenschaften ferromagnetischer Metalle und Legierungen zusammen-

fassend darzustellen. Der Inhalt des Buches wendet sich daher an einen Leserkreis aus Physikern, Chemikern, Elektroingenieuren und Hüttenleuten. Dem verschiedenen Bildungsgang der Leser entsprechend mussten, um eine allgemeine Verständlichkeit zu erreichen, über das eigentliche Thema hinaus weitere Kapitel hinzugefügt werden, die sich mit den magnetischen Eigenschaften und Grundbegriffen sowie den magnetischen Messmethoden befassen.

Der sehr reiche Inhalt ist auf einen recht kleinen Raum zusammengedrängt, die Zusammenstellung ist mit grosser Sorgfalt und vielem Fleiss auf Grund jahrelanger Erfahrungen durchgeführt, die Literatur bis in die neueste Zeit berücksichtigt. Bei den grossen Vorzügen fällt es kaum ins Gewicht, dass die ursprüngliche von Messkin stammende Fassung wohl als Lehrbuch gedacht war, während es in der vorliegenden Form mehr ein Handbuch darstellt. Das einzige Bedauern, das der Leser empfinden könnte, ist, dass das Werk nicht durch Hinzufügung weiterer Kapitel, die keineswegs hätten umfangreich sein müssen, zu einem Handbuch des gesamten experimentellen Magnetismus umgeformt wurde. Dadurch hätte seine Einheitlichkeit auch nur gewinnen können.

Im einzelnen ist die Gliederung des Stoffes zu sehr im Hinblick auf den technischen Gebrauch der Legierungen durchgeführt. So dürfte z. B. die Besprechung der magnetischen Messmethoden einen klareren inhaltlichen Zusammenhang erhalten, wenn sie nach den zu messenden physikalischen Grössen vorgenommen wäre. Eine Folge dieser nicht ganz geschickten Gliederung ist es wohl, dass die Messmethoden in hohen Feldern an keiner Stelle erwähnt sind. Sättigungsmessungen, wie auch Messungen schwach magnetisierbarer Stoffe in hohen Feldern sollten in dem Zusammenhang des vorliegenden Buches bei ihrer Bedeutung für die Konstitutionsforschung ferromagnetischer Legierungen nicht übergangen werden.

Die Ergebnisse der Konstitutionsforschung an ferromagnetischen Legierungen sind vorbildlich zusammengestellt, wenn es auch etwas unbefriedigend ist, dass die thermodynamischen Grundgesetze der Zweistoffsysteme sofort an dem recht verwickelten System Eisen—Kohlenstoff erläutert werden.

Den Bedürfnissen der Technik entspricht die starke Hervorhebung technisch verwendbarer Legierungen, wie auch das gründliche Eingehen auf rein empirische Formeln über die Zusammenhänge der einzelnen magnetischen Grössen untereinander sowie mit anderen Werkstoffgrössen.

Das Buch ist sowohl dem wissenschaftlichen Arbeiter auf magnetischem Gebiet wie auch dem technischen Erzeuger magnetischer Werkstoffe als unentbehrliches Hilfsmittel zu empfehlen, um so mehr als es eine fühlbare Lücke der bisher vorliegenden Fachliteratur ausfüllt. *Heinrich Lange.*

Handbuch der technischen Elektrochemie. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachleute herausgegeben von Viktor Engelhardt. Bd. I, Teil 1 (1931). XX und 613 Seiten. Brosch. M. 50.—, geb. M. 52.—. Bd. I, Teil 2 (1932). VIII und 331 Seiten. Brosch. M. 30.—, geb. M. 32.—.

Der Herausgeber begründet im Vorwort die Berechtigung des Unternehmens, in der Jetztzeit ein solches Handbuch herauszubringen, insbesondere damit, dass an neueren ähnlichen Werken nur solche vorhanden sind, bei denen das Erscheinen sich über einen längeren Zeitraum ausgedehnt hat, und er knüpft die Berechtigung

an die Bedingung, dass das Werk schnell erscheint, damit es wirklich im Zusammenhang einen Überblick über den jetzigen Stand dieses wichtigen Industriezweiges gibt.

Beiden Gedanken kann man nur zustimmen, und man muss dem Herausgeber auch darin beipflichten, dass dieses schnelle Herausbringen nur möglich ist, wenn die Arbeit auf eine grössere Anzahl Mitarbeiter verteilt ist, deren jeder ein ihm durch eigene Arbeit vertrautes Spezialgebiet behandelt, und dass man es in Kauf nehmen muss, wenn der Einzelne dann manchmal Dinge nicht sagen kann, die im Interesse der ihn beschäftigenden Firma verschwiegen werden sollen: er wird dafür, „wenn er seine Erfahrungen auch nicht restlos preisgibt, nur Zutreffendes bringen . ."

So ist es nicht anders möglich, als dass ein Unternehmen, wie das vorliegende, auf Kompromissen aufgebaut ist. Aber es kann darum doch ein sehr wertvolles Werk werden, wenn der Leiter ein Mann ist, der den Überblick über das Ganze, die Fähigkeit zu disponieren, Erfahrung in der technisch-wissenschaftlichen Schriftstellerei — und die Liebe zur Sache besitzt, wie wir das von dem Herausgeber wissen, seit er im Jahre 1902 den ersten Band seiner Monographien herausbrachte.

Der vorliegende erste Band gibt zunächst einen „Theoretischen Teil", einen Überblick über die wissenschaftliche Seite der Elektrochemie, dann ein allgemeines Kapitel „Konstruktive Übersicht in elektrochemischer und elektrotechnischer Beziehung", um dann in die Behandlung der „Technischen Elektrometallurgie wässeriger Lösungen" einzutreten, bei der die einzelnen Metalle abgehandelt werden.

Zehn Autoren sind an den Ausführungen beteiligt. Jeder, mit Ausnahme des Herausgebers und des Herrn R. Gross, welche für das allgemeine Kapitel zeichnen, berichtet über sein engeres Gebiet. Da ist es natürlich, dass man gelegentlich Zeichen von Einseitigkeit in der Darstellung findet. Dafür zwei Beispiele: Im theoretischen Teil ist bei der Beschreibung des Abscheidungsverhältnisses mehrerer Kationen aus gemischter Lösung zwar hingewiesen auf die Anwendung dieser Prinzipien auf die Zwischenschaltung des Wasserstoffs bei der Elektroanalyse, aber man vermisst den Hinweis auf die für das vorliegende Werk doch unendlich viel wichtigeren Vorgänge bei der elektrolytischen Raffination der Metalle. Oder in dem nach Aufbau und Durchführung gleich ausgezeichneten Kapitel, das die elektrolytische Zinkgewinnung behandelt, gehen die Röstgase der Blende immer in den Schornstein und sind damit unserem Interesse entzogen. Ob das auch heute noch in fernen Gegenden möglich ist, vermag der Berichterstatter nicht zu sagen; aber es ist doch wahrscheinlich auch dort, sicher in stärker bewohnten Gebieten die Verarbeitung der Röstgase auf Schwefelsäure nötig, und diese und deren Absatz sind damit heute zu einem Problem geworden, das für die elektrolytische Zinkindustrie nicht minder bedeutungsvoll ist, wie haltbare Anoden und schwammfreie Zinkniederschläge.

So hätte der Wissenschaftler hier und da mehr auf die Anwendungen seiner Gesetze hinweisen, der technische Elektrochemiker auch das Nachbargebiet der rein chemischen Technik berücksichtigen dürfen. Aber diese Anstände machen sich doch nur gelegentlich bemerkbar. Demgegenüber treten die Vorzüge des Werkes überall in Erscheinung: Eine gute Anlage der einzelnen Kapitel, klare Darstellung der Grundlagen der Verfahren und ihrer technischen Durchführung, und eine sehr gelungene Verteilung des Gesamtraumes auf die einzelnen Gegenstände, die deren technischer und wirtschaftlicher Bedeutung entspricht, so dass minder bedeutungsvolle nur knapp besprochen sind, andere, wie die Elektrometallurgie des Kupfers und die immer mehr an Ausdehnung gewinnende des Zinks, sehr ausgiebig behandelt

werden. Hier darf als besonderer Vorzug die Tatsache genannt werden, dass ausführliche Beschreibungen modernster Anlagen gebracht werden, für die man den Autoren ebenso dankbar sein darf, wie den Leitern dieser Fabriken, die hierzu ihre Genehmigung gegeben haben.

Nach alledem haben wir es hier mit einem Werk zu tun, das eine äusserst wertvolle Bereicherung der technisch-chemischen Literatur darstellt. Hoffen wir, dass es gelingt, das Erscheinen der weiteren Bände, von denen der Druck des zweiten schon sehr weit fortgeschritten ist, in dem geplanten Tempo durchzuführen.

Bodenstein.

Thermochemie, von W. A. Roth. I und 102 Seiten mit 15 Figuren. (Sammlung Göschen.) Walter de Gruyter & Co., Leipzig 1932. Preis geb. M. 1.62.

Das kleine Werk enthält eine kurze populäre Darstellung der drei Hauptsätze der Thermodynamik, mit Zahlenbeispielen erläutert. Den Hauptinhalt bildet aber eine ausführlichere, mit Rechenbeispielen für die Korrekturen versehene Beschreibung der praktischen Wärmemessungen mit den üblichen Calorimetern. Bei dem Rufe des Verfassers auf diesem Gebiet ist es selbstverständlich, dass der Inhalt einwandfrei und gut ausgewählt erscheint.

v. Wartenberg.

Eingegangene Bücher.

Clusius, Klaus, Kettenreaktionen. Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Bd. XXI, Heft 5. 73 Seiten. (Gebrüder Borntraeger, Berlin 1932.) Subskriptionspreis M. 9.60, Einzelpreis M. 12.80.

Darrow, Karl, Elementare Einführung in die Wellenmechanik, 2. Aufl. 110 Seiten. (S. Hirzel, Leipzig 1932.) Kart. M. 5.—.

Die chemische Analyse, herausgegeben von W. Böttger. Bd. XXXI. Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen. 156 Seiten. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1932.) Brosch. M. 17.80, geb. M. 19.60.

Eggert, J. und Schmidt, R., Einführung in die Tonphotographie. 137 Seiten. (S. Hirzel, Leipzig 1932.) Kart. M. 7.—.

v. Engel-Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, ihre Physik und Technik. Bd. I: Grundgesetze. 248 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1932.) Brosch. M. 24.—, geb. M. 25.50.

Eucken-Jakob, Der Chemie-Ingenieur, Bd. II, Teil 1: Physikalische Kontrolle und Regulierung des Betriebs, Kontroll- und Reguliereinrichtungen. 208 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1932.) Brosch. M. 17.—, geb. M. 18.60.

Eucken-Jakob, Der Chemie-Ingenieur, Bd. II, Teil 2: Mengenmessungen im Betrieb. 274 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 26.—, geb. M. 27.60.

Eucken-Wolf, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. IV: Goldschmidt, Stereochemie. 311 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 27.80, geb. M. 29.—.

Garre, Bernward, Einführung in die praktische Metallographie. Breitensteins Repetitorium, Nr. 76. 51 Seiten. (Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1932.) Brosch. M. 4.20.

Gerbereichemisches Taschenbuch, 3. Aufl. (Vagda-Kalender). 325 Seiten. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1932.) Geb. M. 10.—.

Kayser, H. und Konen, H., Handbuch der Spektroskopie, Bd. VIII, Lieferung 1. 654 Seiten. (S. Hirzel, Leipzig 1932.) M. 67.50.

Medizinische Kolloidchemie, Lieferung 1. Herausgegeben von Lichtwitz, Liesegang und Spiro. I. Allgemeine Kolloidlehre. S. 1 bis 80. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1932.) Brosch. M. 6.50, geb. M. 7.30.

Mitteilungen aus dem Forschungs-Institut der Vereinigten Stahlwerke A.-G., Dortmund, Bd. III, Lieferung 1. S. 1 bis 18. (Verlag Stahldruck, Dortmund 1932.) M. 1.20.

Müller, Erich, Die elektrometrische Massanalyse. 276 Seiten. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1932.) Brosch. M. 14.50, geb. M. 16.—.

Müller-Pouillet, 11. Aufl., Bd. IV, Teil 2: Technische Anwendungen der Elektrizitätslehre. 462 Seiten. (Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1932.) Brosch. M. 30.—, geb. M. 33.—.

Ornstein, Moll und Burger, Objektive Spektralphotometrie. Sammlung Vieweg, Heft 108/109. 146 Seiten. (Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1932.) Geh. M. 10.80.

Parks und Huffman, The free energies of some organic compounds. American Chemical Society Monograph, Nr. 60. 247 Seiten. (Chemical Catalog Co., New York 1932.) $ 4.50.

Polanyi, Michael, Atomic Reactions. 63 Seiten. (Williams & Norgate, London 1932.) 6 s net.

Przibram, Karl, Radioaktivität. Sammlung Göschen. 142 Seiten. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1932.) M. 1.62.

Robinson, Robert, Versuch einer Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. 76 Seiten. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1932.) M. 7.—.

Roth, W. A., Thermochemie. Sammlung Göschen. 101 Seiten. (Walter de Gruyter & Co., Berlin 1932.) M. 1.62.

Schiebold, E., Methoden der Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlen. Bd. I: Die Laue-Methode. 170 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1932.) Brosch. M. 12.—, geb. M. 13.—.

Schmidt, Gadamer und v. Bruchhausen, Anleitung zur qualitativen Analyse. 11. Aufl. 113 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1932.) M. 5.60.

Strecker, W., Qualitative Analyse auf präparativer Grundlage, 3. Aufl. 203 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1932.) M. 8.—.